14.10.2004

OFFICE JAPAN PATENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年10月 8日

出 願 Application Number: 特願2003-349644

[ST. 10/C]:

[JP2003-349644]

出 人

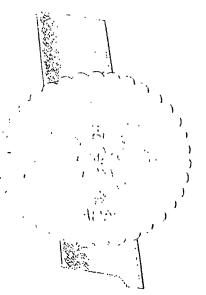
シャープ株式会社

Applicant(s):

REC'D 0 2 DEC 2004

WIPO

PCT

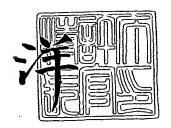


PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



```
特許願
【書類名】
             03103794
【整理番号】
             平成15年10月 8日
【提出日】
              特許庁長官 殿
【あて先】
              G03G 5/02
【国際特許分類】
                      311
              G03G 5/06
【発明者】
              大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
  【住所又は居所】
              内野 彰子
   【氏名】
【発明者】
              大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
   【住所又は居所】
              福島 功太郎
   【氏名】
【発明者】
              大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
   【住所又は居所】
              小幡 孝嗣
   【氏名】
【特許出願人】
              000005049
   【識別番号】
              シャープ株式会社
   【氏名又は名称】
【代理人】
              100075557
   【識別番号】
   【弁理士】
              サイキョウ
   【フリガナ】
              西教 圭一郎
   【氏名又は名称】
              06-6268-1171
   【電話番号】
 【選任した代理人】
              100072235
   【識別番号】
   【弁理士】
              杉山 毅至
   【氏名又は名称】
 【選任した代理人】
   【識別番号】
               100101638
    【弁理士】
               廣瀬 峰太郎
    【氏名又は名称】
 【手数料の表示】
    【予納台帳番号】
               009106
               21,000円
    【納付金額】
 【提出物件の目録】
               特許請求の範囲 1
    【物件名】
               明細書 1
    【物件名】
               図面 1
    【物件名】
               要約書 1
    【物件名】
```

0208451

【包括委任状番号】

【魯類名】特許請求の範囲

【請求項1】

導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質および電荷輸送物質を含 有する感光層とを有する電子写真感光体において、

前記電荷輸送物質は、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含み、

温度25℃、相対湿度50%の環境下で、

表面に押込み最大荷重30mNを5秒間負荷した場合のクリープ値(СІт)が、2 . 70%以上5.00%以下であり、かつ表面の塑性変形硬さ値(Hplast)が、220 N/mm²以上275N/mm²以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

$$Ar^{2} \qquad \qquad Ar^{4} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad \qquad Ar^{3} \qquad \qquad Ar^{3} \qquad \qquad Ar^{5} \qquad$$

(式中、Ar¹ およびAr² は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基 を有してもよい複素環基を示す。Ar³は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を 有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよい アルキル基を示す。Ar4 およびAr5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいア リール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置 換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、Ar⁴ およびAr⁵ が共に水素原子にな ることはない。Ar 4 およびAr 5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造 を形成してもよい。aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアル コキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基 、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1~6の整数を示す。mが2以上のとき、複 数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。R¹は、 水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 , R^3 およ びR⁴ は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を 示す。 n は 0 ~ 3 の整数を示し、 n が 2 または 3 のとき、複数の R^2 は同一でも異なって もよく、複数のR³は同一でも異なってもよい。ただし、nが0のとき、Ar³は置換基 を有してもよい複素環基を示す。)

【請求項2】

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、下記一般式(2)で示されるエナミン 化合物であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

(式中、b, cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有して もよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよい アリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i, kおよび j は、それぞれ1~5の 整数を示す。iが2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して 環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく 、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一で も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar⁴, Ar⁵, aおよび mは、前記一般式 (1) において定義したものと同義である。)

【請求項3】

前記クリープ値(C_{IT})が、3.00%以上5.00%以下であることを特徴とする 請求項1または2記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記電荷発生物質は、チタニルフタロシアニン化合物を含むことを特徴とする請求項1 ~3のうちのいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項5】

前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有す る電荷輸送層とが積層されて構成されることを特徴とする請求項1~4のうちのいずれか 1つに記載の電子写真感光体。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体と、

電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、

帯電された電子写真感光体の表面を画像情報に応じた光で露光することによって静電潜 像を形成させる露光手段と、

静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像手段と

トナー画像を電子写真感光体の表面から転写材へ転写する転写手段と、

トナー画像が転写された後の電子写真感光体の表面をクリーニングするクリーニング手 段とを備えることを特徴とする画像形成装置。

【睿類名】明細書

【発明の名称】電子写真感光体およびそれを備える画像形成装置

【技術分野】

[0001]

本発明は、電子写真方式の画像形成に用いられる電子写真感光体およびそれを備える画 像形成装置に関する。

【背景技術】

[0002]

複写機、プリンタまたはファクシミリ装置などとして用いられる電子写真方式の画像形 成装置(以後、電子写真装置とも称する)では、以下のような電子写真プロセスを経て画 像を形成する。まず、装置に備わる電子写真感光体(以後、単に感光体とも称する)の表 面を、帯電器によって所定の電位に一様に帯電させ、露光手段によって画像情報に応じた 光で露光し、静電潜像を形成する。形成された静電潜像を現像手段から供給されるトナー を含む現像剤で現像し、可視像であるトナー画像を形成する。形成されたトナー画像を、 転写手段によって感光体の表面から記録紙などの転写材上に転写し、定着手段によって定 着させる。またトナー画像が転写された後の感光体の表面に対して、クリーニング手段に よってクリーニングを施し、転写材上に転写されずに感光体表面に残留するトナーおよび 転写時に感光体表面に付着したまま残留する記録紙の紙粉などの異物を除去する。その後 、感光体の表面電荷を除電器などによって除電し、感光体表面の静電潜像を消失させる。

[0003]

このような電子写真プロセスに用いられる電子写真感光体は、導電性支持体上に、光導 電性材料を含有する感光層が積層されて成る。従来から、電子写真感光体としては、無機 系光導電性材料を用いた電子写真感光体(以後、無機系感光体と称する)が用いられてい る。無機系感光体の代表的なものとしては、アモルファスセレン(a-Se)またはアモ ルファスセレンひ素(a-AsSe)などから成る層を感光層に用いたセレン系感光体、 酸化亜鉛(化学式:ΖηΟ)または硫化カドミウム(化学式:СdS)を色素などの増感 剤とともに樹脂中に分散したものを感光層に用いた酸化亜鉛系または硫化カドミウム系感 光体、およびアモルファスシリコン(a-Si)から成る層を感光層に用いたアモルファ スシリコン系感光体(以後、a-Si感光体と称する)などがある。

[0004]

しかしながら、無機系感光体には以下のような欠点がある。セレン系感光体および硫化 カドミウム系感光体は、耐熱性および保存安定性に問題がある。またセレンおよびカドミ ウムは人体および環境に対する毒性を有するので、これらを用いた感光体は、使用後には 回収され、適切に廃棄される必要がある。また酸化亜鉛系感光体は、感度が低く、かつ耐 久性が低いという欠点があり、現在ではほとんど使用されていない。また、無公害性の無 機系感光体として注目される a-S i 感光体は、高感度および高耐久性などの長所を有す る反面、プラズマ化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition;略称: C V D) 法を用い て製造されるので、感光層を均一に成膜することが難しく、画像欠陥が発生しやすいなど の短所を有する。またa-Si感光体は、生産性が低く、製造原価が高いという短所も有 する。

[0005]

近年、電子写真感光体に用いられる光導電性材料の開発が進み、従来から用いられてい る無機系の光導電性材料に代えて、有機系の光導電性材料、すなわち有機光導電体(Organic Photoconductor;略称:OPC)が多用されるようになっている。有機系光導電 性材料を用いた電子写真感光体(以後、有機系感光体と称する)は、感度、耐久性および 環境に対する安定性などに若干の問題を有するけれども、毒性、製造原価および材料設計 の自由度などの点において、無機系感光体に比べ、多くの利点を有する。また有機系感光 体は、感光層を浸漬塗布法に代表される容易かつ安価な方法で形成することが可能である という利点も有する。このような利点を有することから、有機系感光体は次第に電子写真 感光体の主流を占めてきている。近年、感度および耐久性の著しい向上が求められている

ことに対応し、現在では、特別な場合を除き、電子写真感光体としては、有機系感光体が 用いられるようになってきている。

[0006]

特に、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の物質にそれぞれ分担させた機能分離型感 光体の開発によって、有機系感光体の性能は著しく改善されている。機能分離型感光体は 、有機系感光体の有する前述の利点に加え、電荷発生機能を担う電荷発生物質および電荷 輸送機能を担う電荷輸送物質それぞれの材料選択範囲が広く、任意の特性を有する感光体 を比較的容易に作製できるという利点も有している。

[0007]

機能分離型感光体には積層型と単層型とがあり、積層型の機能分離型感光体では、電荷 発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて成 る積層型の感光層が設けられる。一般に、電荷発生層および電荷輸送層は、電荷発生物質 および電荷輸送物質がそれぞれ結着剤であるバインダ樹脂中に分散された形で形成される 。また単層型の機能分散型感光体では、電荷発生物質と電荷輸送物質とがバインダ樹脂中 に共に分散されて成る単層型の感光層が設けられる。

[0008]

機能分離型感光体に使用される電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、スクアリ リウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクアリン酸染 料およびピリリウム塩系色素などの多種の物質が検討され、耐光性が強く、電荷発生能力 の高い種々の材料が提案されている。

[0009]

一方、電荷輸送物質としては、たとえばピラゾリン化合物(たとえば、特許文献1参照)、ヒドラゾン化合物(たとえば、特許文献2、3および4参照)、トリフェニルアミン 化合物 (たとえば、特許文献5および6参照) およびスチルベン化合物 (たとえば、特許 文献7および8参照)などの種々の化合物が知られている。最近では、縮合多環式炭化水 素を中心母核に持つ、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体およびターフェニル誘導体(たと えば、特許文献 9 参照)なども開発されている。

[0010]

電荷輸送物質には、

- (1) 光および熱に対して安定であること、
- (2) 感光体表面を帯電させる際のコロナ放電によって発生するオゾン、窒素酸化物(化 学式:NOx) および硝酸などの活性物質に対して安定であること、
 - (3) 高い電荷輸送能力を有すること、
 - (4) 有機溶剤およびバインダ樹脂との相溶性が高いこと、
 - (5) 製造が容易で安価であること

などが要求される。しかしながら、前述の電荷輸送物質は、これらの要求の一部を満足す るけれども、すべてを高いレベルで満足するには至っていない。

[0011]

また、近年では、デジタル複写機およびプリンタなどの電子写真装置の小型化および高 速化が進み、感光体特性として小型化および高速化に対応した高感度化が要求されており 、電荷輸送物質には、特に高い電荷輸送能力が求められている。また高速の電子写真プロ セスでは、露光から現像までの時間が短いので、光応答性に優れる感光体が求められる。 光応答性が悪い、すなわち露光後の表面電位の減衰速度が遅いと、残留電位が上昇し、感 光体の表面電位が充分に減衰していない状態で繰返し使用されることになるので、消去さ れるべき部分の表面電荷が露光によって充分に消去されず、早期に画像品質が低下するな どの弊害が生じる。光応答性は電荷輸送物質の電荷輸送能力に依存するので、このような 点からも、より高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質が求められる。

[0012]

このような要求を満たす電荷輸送物質として、前述の電荷輸送物質よりも高い電荷輸送 能力を有するエナミン化合物が提案されている(たとえば、特許文献10、11および1

2 参照)。また別の従来技術では、感光体の正孔輸送能を向上させるために、感光層にポ リシランと特定の構造を有するエナミン化合物とを含有させることが提案されている(た とえば、特許文献13参照)。

[0013]

また、電子写真装置では、感光体に対して、前述の帯電、露光、現像、転写、クリーニ ングおよび除電の動作が繰返し実行されるので、感光体には、感度が高いことおよび光応 答性に優れることに加えて、電気的および機械的外力に対する耐久性に優れることが求め られる。具体的には、感光体の表面層に対して、クリーニング部材などによる摺擦によっ て磨耗および傷が発生せず、また帯電時の放電で発生するオゾンおよびNOxなどの活性 物質の付着によって劣化しないことが求められる。

[0014]

感光体表面の物性に限らず、広く材料の物性、特に機械的性質を評価する指標の一つに 、硬さがある。硬さの定義は、圧子の押込みに対する材料からの応力とされている。この 硬さを、材料の物性を知る物理的なパラメータに用いて、感光体表面を構成するような膜 の機械的性質を定量化する試みがなされている。硬さを測定する試験方法としては、たと えば引っ掻き強度試験、鉛筆硬度試験およびビッカース硬さ試験などが広く知られている

[0015]

しかしながら、いずれの硬さ試験においても、有機物によって構成される膜のように、 塑性、弾性(遅延成分を含む)およびクリープ性の複合した複雑な挙動を示す材料の機械 的性質を測定するには問題がある。たとえば、ビッカース硬さは、膜についた圧痕の長さ を測定して硬さを評価しているけれども、これは、膜の塑性のみを反映したものであり、 有機物のような弾性変形をも大きい割合で含む変形形態をとるものの機械的性質を正確に 評価することはできない。したがって、有機物によって構成されるような膜の機械的性質 は、多様な性質に配慮して評価されなければならない。

[0016]

有機感光層を有する電子写真感光体の表面層の物性を評価する従来技術の一つでは、D IN50359-1に規定されるユニバーサル硬さ試験によるユニバーサル硬さ値(Hu) と塑性変形率(弾性変形率)とを用いることが提案されている(たとえば、特許文献 1 4 参照)。

[0017]

特許文献14に記載の技術では、ユニバーサル硬さ値(Hu)と塑性変形率とを、特定 の範囲に限定することによって、感光体表面層の機械的劣化が起り難いことを開示する。 しかしながら、特許文献14に開示される弾性の限定範囲には、現状、一般的に用いられ る高分子バインダを用いた電荷輸送層を有する感光体のほぼすべてが含まれるものであり 、実質上好適範囲を限定したことにならないという問題がある。

[0018]

また、特許文献14に記載の技術では、バインダ樹脂の種類および配合量を調整するこ とによって、表面層である電荷輸送層のHuおよび塑性変形率を制御しているけれども、 バインダ樹脂の種類および配合量によっては、感光体の感度および光応答性が低下すると いう問題が生じる。

[0019]

感光体の感度および光応答性は、前述のように電荷輸送物質の電荷輸送能力に依存する ので、感度および光応答性の低下を抑えるためには、電荷輸送能力の高い電荷輸送物質を 用いることが考えられる。しかしながら、前述の特許文献10、11または12に記載の エナミン化合物の電荷輸送能力は充分でなく、これらのエナミン化合物を用いても、充分 な感度および光応答性を得ることはできない。また特許文献13に記載の感光体のように 、感光層にポリシランと特定の構造を有するエナミン化合物とを含有させることも考えら れるけれども、ポリシランを用いた感光体は、光暴露に弱く、メンテナンス時などに光に 曝されることによって感光体としての諸特性が低下するという別の問題がある。

[0020]

すなわち、特許文献14に記載の感光体に、特許文献10、11、12または13に記載の電荷輸送物質を用いても、感度および光応答性などの電気的特性と、電気的および機械的外力に対する耐久性とが両立された感光体を実現することはできない。

[0021]

また、感光体の特性としては、環境の変動による特性の変化が小さく、環境安定性に優れることが求められるけれども、このような特性をも有する感光体は得られていない。

[0022]

【特許文献1】特公昭52-4188号公報

【特許文献2】特開昭54-150128号公報

【特許文献3】特公昭55-42380号公報

【特許文献4】特開昭55-52063号公報

【特許文献5】特公昭58-32372号公報

【特許文献6】特開平2-190862号公報

【特許文献7】特開昭54-151955号公報

【特許文献8】特開昭58-198043号公報

【特許文献9】特開平7-48324号公報

【特許文献10】特開平2-51162号公報

【特許文献11】特開平6-43674号公報

【特許文献12】特開平10-69107号公報

【特許文献13】特開平7-134430号公報

【特許文献14】特開2000-10320号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0023]

本発明の目的は、感度が高く、充分な光応答性を有し、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによっても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない電子写真感光体およびそれを備える画像形成装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0024]

本発明は、導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層とを有する電子写真感光体において、

前記電荷輸送物質は、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含み、

温度25℃、相対湿度50%の環境下で、

表面に押込み最大荷重 $30 \, \text{mN} \, \epsilon \, 5$ 秒間負荷した場合のクリープ値(C_{IT})が、2 . $70 \, \%$ 以上 5 . $00 \, \%$ 以下であり、かつ表面の塑性変形硬さ値(Hplast)が、 $220 \, \text{N/mm}^2$ 以上 $275 \, \text{N/mm}^2$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体である。

[0025]

【化3】

$$Ar^{2} R^{1}$$

$$Ar^{3} N$$

$$a_{m}$$

$$Ar^{3} N$$

$$(1)$$

[0026]

(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基 を有してもよい複素環基を示す。Ar³は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を 有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよい アルキル基を示す。A r 4 およびA r 5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいア リール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置 換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、A r 4 およびA r 5 が共に水素原子にな ることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造 を形成してもよい。aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアル コキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基 、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1~6の整数を示す。mが2以上のとき、複 数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。R¹は、 水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 , R^3 およ びR⁴は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を 示す。nは0~3の整数を示し、nが2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なって もよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、nが0のとき、Ar 3 は置換基 を有してもよい複素環基を示す。)

[0027]

また本発明は、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物は、下記一般式 (2) で示 されるエナミン化合物であることを特徴とする。

[0028]

【化4】

[0029]

(式中、b, cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有して もよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよい アリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i, kおよびjは、それぞれ $1\sim5$ の 整数を示す。iが2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して 環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく 、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一で も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar⁴,Ar⁵, aおよび mは、前記一般式 (1) において定義したものと同義である。)

[0030]

また本発明は、前記クリープ値(СІт)が、3.00%以上5.00%以下であるこ とを特徴とする。

[0031]

また本発明は、前記電荷発生物質は、チタニルフタロシアニン化合物を含むことを特徴 とする。

[0032]

また本発明は、前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸 送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて構成されることを特徴とする。

[0033]

また本発明は、前記電子写真感光体と、

電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、

帯電された電子写真感光体の表面を画像情報に応じた光で露光することによって静電潜 像を形成させる露光手段と、

静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像手段と

トナー画像を電子写真感光体の表面から転写材へ転写する転写手段と、

トナー画像が転写された後の電子写真感光体の表面をクリーニングするクリーニング手 段とを備えることを特徴とする画像形成装置である。

【発明の効果】

[0034]

本発明によれば、電子写真感光体の感光層には、電荷輸送物質として、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物が含有される。また電子写真 感光体の表面物性は、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、表面に押込み最大荷重3 $0 \, m \, N \, \epsilon \, 5 \,$ 秒間負荷した場合のクリープ値($C \, I \, T$:以後、単に $C \, I \, T$ と表記する)が、 2. 70%以上5. 00%以下、好ましくは3. 00%以上5. 00%以下であり、かつ 表面の塑性変形硬さ値(Hplast:以後、単にHplastと表記する)が、220N/mm² 以上275N/mm²以下であるように設定される。

[0035]

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する。また前記 一般式(2)で示されるエナミン化合物は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物 の中でも、特に高い電荷輸送能力を有する。したがって、前記一般式(1)、好ましくは 前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物を感光層に含有させることによって、感度が 高く、光応答性および帯電性に優れ、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいず れによっても、また繰返し使用されても低下しない電子写真感光体を得ることができる。

[0036]

また電子写真感光体の表面物性を前述のように設定することによって、電子写真感光体 の表面層を形成する膜の柔軟性が保たれ、かつ、前記膜の塑性を軟質過ぎることなくまた 脆くもない好適な状態にすることができる。したがって、帯電、露光、現像、転写、クリ ーニングおよび除電の画像形成が繰返し行なわれる長期間の使用に際しても、膜減り量が 軽減され、また膜の傷発生も軽減されて感光体表面の平滑性が保たれるので、形成される 画像に傷および濃度むらの発生することが防止される。

[0037]

すなわち、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物 を感光層に含有させ、かつ表面物性を前述のように設定することによって、感度が高く、 光応答性および帯電性に優れ、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによ っても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷 および濃度むらを長期間に渡って生じることのない信頼性の高い電子写真感光体を得るこ とができる。

[0038]

また本発明によれば、電子写真感光体の感光層には、前記一般式 (1)、好ましくは前 記一般式(2)で示されるエナミン化合物と、チタニルフタロシアニン化合物とが、組合 わされて用いられる。このことによって、特に良好な感度特性、帯電特性および画像再現 性を有する電子写真感光体を得ることができる。

[0039]

また本発明によれば、電子写真感光体の感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層 と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて構成される。このように、感光層 を複数層が積層されて構成される積層型にすることによって、各層を構成する材料および その組合せの自由度が増すので、電子写真感光体のC I T およびHplastを所望の範囲に 設定することが容易になる。また前述のように電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層 に担わせることによって、各層を構成する材料として電荷発生機能および電荷輸送機能そ れぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、特に良好な感度特性、帯電特性お よび画像再現性を有する電子写真感光体を得ることができる。

[0040]

また本発明によれば、感度特性、光応答性および帯電性などの電気的特性に優れ、これ らの電気的特性が環境変化によっても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿 命および耐傷つき性に優れる電子写真感光体を備えるので、各種の環境下において、傷お よび濃度むらのない良質の画像を長期間に渡って提供することのできる信頼性の高い画像 形成装置が実現される。また前記電子写真感光体の電気的特性は、光に曝されても低下し ないので、メンテナンス時などに電子写真感光体が光に曝されることに起因する画質の低 下が抑えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0041]

図1は本発明の実施の一形態である電子写真感光体1の構成を簡略化して示す部分断面 図であり、図2は図1に示す電子写真感光体1を備える本発明の実施の他の形態である画 像形成装置 2 の構成を簡略化して示す配置側面図である。

[0042]

電子写真感光体1 (以後、感光体と略称する) は、導電性素材から成る導電性支持体3 と、導電性支持体3上に積層される下引層4と、下引層4上に積層される層であって電荷 発生物質を含有する電荷発生層 5 と、電荷発生層 5 の上にさらに積層される層であって電 荷輸送物質を含有する電荷輸送層6とを含む。電荷発生層5と電荷輸送層6とは、感光層 7を構成する。

[0043]

導電性支持体3は、円筒形状を有し、(a) アルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケ ルなどの金属材料、(b)ポリエステルフィルム、フェノール樹脂パイプ、紙管などの絶 縁性物質の表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化錫、酸化インジウムなどの導電性 層を設けたものが好適に用いられ、その体積抵抗が $10^{10} \Omega \cdot cm$ 以下の導電性を有す るものが好ましい。導電性支持体3には、前述の体積抵抗を調整する目的で表面に酸化処 理が施されてもよい。導電性支持体3は、感光体1の電極としての役割を果たすとともに 他の各層4,5,6の支持部材としても機能する。なお導電性支持体3の形状は、円筒形 に限定されることなく、板状、フイルム状およびベルト状のいずれであってもよい。

[0044]

下引層4は、たとえば、ポリアミド、ポリウレタン、セルロース、ニトロセルロース、 ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アルミニウム陽極 酸化被膜、ゼラチン、でんぷん、カゼイン、N-メトキシメチル化ナイロンなどによって 形成される。また酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウムなどの粒子を下引層4中に分散 させてもよい。下引層 4 の膜厚は、約0. $1\sim10$ μ mに形成される。この下引層 4 は、 導電性支持体3と感光層7との接着層としての役割を果たすとともに、導電性支持体3か ら電荷が感光層7へ流込むのを抑制するバリア層としても機能する。このように下引層4 は感光体1の帯電特性を維持するように作用するので、感光体1の寿命を延ばすことがで きる。

[0045]

電荷発生層5は、公知の電荷発生物質を含んで構成することができる。電荷発生物質に は、光を吸収してフリー電荷を発生するものであれば、無機顔料、有機顔料および有機染 料のいずれをも用いることができる。無機顔料としては、セレンおよびその合金、ヒ素ー セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン、その他の無機光導電体が挙 げられる。有機顔料としては、フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物、キナクリドン系 化合物、多環キノン系化合物、ペリレン系化合物などが挙げられる。有機染料としては、

チアピリリウム塩、スクアリリウム塩などが挙げられる。前述の電荷発生物質の中でも、 有機顔料および有機染料などの有機光導電性化合物が好ましい。さらに有機光導電性化合 物の中でもフタロシアニン系化合物が好適に用いられ、特に下記一般式(A)で示される チタニルフタロシアニン化合物を用いることが最適であり、後述する一般式 (1)、好ま しくは一般式 (2) で示されるエナミン化合物と組合せることによって、良好な感度特性 、帯電特性および画像再現性が得られる。

[0046]

【化5】

$$(X^{1})$$
 r
$$(X^{2})$$
 s
$$(X^{3})$$
 y
$$(X^{4})$$
 z

[0047]

前記一般式 (A) において、 X^1 , X^2 , X^3 および X^4 は、それぞれ水素原子、ハロ ゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、r,s,yおよびzは、それぞれ0~ 4の整数を示す。

[0048]

前記一般式(A)で示されるチタニルフタロシアニン化合物は、たとえばモーザ(Mose r) およびトーマス (Thomas) による「フタロシアニン化合物 (Phthalocyanine Compounds) 」に記載されている方法などの従来公知の製造方法によって製造することが できる。たとえば、前記一般式(A)で示されるチタニルフタロシアニン化合物のうち、 X^1 , X^2 , X^3 および X^4 が共に水素原子であるチタニルフタロシアニンは、フタロニ トリルと四塩化チタンとを、加熱融解するかまたはα-クロロナフタレンなどの適当な溶 剤中で加熱反応させることによってジクロロチタニウムフタロジアニンを合成した後、塩 基または水で加水分解することによって得られる。またイソインドリンとテトラブトキシ チタンなどのチタニウムテトラアルコキシドとを、N-メチルピロリドンなどの適当な溶 剤中で加熱反応させることによっても、チタニルフタロシアニンを製造することができる

[0049]

前述の列挙した顔料および染料の他に、電荷発生層5には、化学増感剤または光学増感 剤を添加してもよい。化学増感剤としては、電子受容性物質、たとえば、テトラシアノエ チレン、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンなどのシアノ化合物、アントラキノ ン、p-ベンゾキノンなどのキノン類、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4, 5, 7ーテトラニトロフルオレノンなどのニトロ化合物が挙げられる。光学増感剤として は、キサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン系色素などの色素が挙げられ る。

[0050]

電荷発生層 5 の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などの気相堆積法 または塗布方法などを適用することができる。塗布方法を用いる場合、前述の電荷発生物 質をポールミル、サンドグラインダ、ペイントシェイカ、超音波分散機などによって粉砕 して適当な溶剤中に分散させ、必要に応じて結着剤であるバインダ樹脂を加えた塗布液を 、公知の塗布法によって下引層4上に塗布し、乾燥または硬化させて電荷発生層 5 を成膜 する。

[0051]

バインダ樹脂としては、具体的に、ポリアリレート、ポリビニルブチラール、ポリカー ボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、フェノキシ樹脂、エポキシ樹 脂、シリコーン、ポリアクリレートなどが挙げられる。溶媒としては、イソプロピルアル コール、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエ チルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチルセロソルブ、酢酸 エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロルベンゼン、エチレン グリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

[0 0 5 2]

なお溶媒は、前述のものに限定されることなく、アルコール系、ケトン系、アミド系、 エステル系、エーテル系、炭化水素系、塩素化炭化水素系、芳香族系のうちから選択され るいずれかの溶媒系を、単独または混合して用いてもよい。ただし、電荷発生物質の粉砕 およびミリング時の結晶転移に基づく感度低下、およびポットライフによる特性低下を考 慮した場合、無機顔料および有機顔料において結晶転移を起こしにくいシクロヘキサノン 、1,2-ジメトキシエタン、メチルエチルケトン、テトラヒドロキノンのいずれかを用 いることが好ましい。

[0053]

塗布液の塗布法には、下引層4の形成される導電性支持体3が円筒状の場合、スプレイ 法、垂直型リング法、浸漬塗布法などを用いることができる。なお下引層4の形成されて いる導電性支持体3の形状がシート状の場合、塗布法にはベーカアプリケータ、バーコー タ、キャスティング、スピンコートなどを用いることができる。

[0054]

電荷発生層 5の膜厚は、約0. $05\sim5$ μ mであることが好ましく、より好ましくは約 0. 1~1 μ m である。

[0055]

電荷輸送層 6 は、電荷発生層 5 に含まれる電荷発生物質で発生した電荷を受け入れ、こ れを輸送する能力を有する電荷輸送物質と、バインダ樹脂とを含んで構成することができ る。電荷輸送物質には、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物が用いられる。

[0056]

【化6】

$$Ar^{2} \qquad R^{1} \qquad CR^{2} = CR^{3} \qquad Ar^{4} \qquad Ar^{5}$$

$$Ar^{3} \qquad R^{1} \qquad Ar^{5} \qquad (1)$$

[0057]

前記一般式 (1) において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいア リール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。Ar³は、置換基を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または 置換基を有してもよいアルキル基を示す。Ar 4 およびAr 5 は、それぞれ水素原子、置 換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよい アラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、Ar4 およびAr 5 が共に水素原子になることはない。 $\mathbf{A}\;\mathbf{r}^{\;4}\;$ および $\mathbf{A}\;\mathbf{r}^{\;5}\;$ は、原子または原子団を介して 互いに結合し、環構造を形成してもよい。aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換 基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有 してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1~6の整数を示す。 mが2以上のとき、複数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成 してもよい。R¹は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を 示す。 R^2 , R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、 置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有して もよいアラルキル基を示す。nは0~3の整数を示し、nが2または3のとき、複数のR ² は同一でも異なってもよく、複数の R ³ は同一でも異なってもよい。ただし、 n が 0 の とき、Ar³は置換基を有してもよい複素環基を示す。

[0058]

前記一般式 (1) において、Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, a, R², R ³ または R ⁴ の示すアリール基の具体例としては、たとえばフェニル、ナフチル、ピレニ ルおよびアントリルなどを挙げることができる。これらのアリール基が有することのでき る置換基としては、たとえばメチル、エチル、プロピルおよびトリフルオロメチルなどの アルキル基、2-プロペニルおよびスチリルなどのアルケニル基、メトキシ、エトキシお よびプロポキシなどのアルコキシ基、メチルアミノおよびジメチルアミノなどのアミノ基 、フルオロ、クロロおよびプロモなどのハロゲン基、フェニルおよびナフチルなどのアリ ール基、フェノキシなどのアリールオキシ基、ならびにチオフェノキシなどのアリールチ オ基などを挙げることができる。このような置換基を有するアリール基の具体例としては 、たとえばトリル、メトキシフェニル、ビフェニリル、テルフェニル、フェノキシフェニ ル、p - (フェニルチオ) フェニルおよび p - スチリルフェニルなどを挙げることができ る。

[0059]

前記一般式 (1) において、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 ま たは R^4 の示す複素環基の具体例としては、たとえばフリル、チエニル、チアゾリル、ベ ンゾフリル、ベンゾチオフェニル、ベンゾチアゾリルおよびベンゾオキサゾリルなどを挙 げることができる。これらの複素環基が有することのできる置換基としては、前述のAr 1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ 、置換基を有する複素環基の具体例としては、たとえばNーメチルインドリルおよびN-エチルカルバゾリルなどを挙げることができる。

前記一般式 (1) において、 Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 または R^4 の示すア ラルキル基の具体例としては、たとえばベンジルおよび1ーナフチルメチルなどを挙げる ことができる。これらのアラルキル基が有することのできる置換基としては、前述のAr 1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ 、置換基を有するアラルキル基の具体例としては、たとえばp-メトキシベンジルなどを 挙げることができる。

[0061]

前記一般式 (1) において、 Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , a, R^1 , R^2 , R^3 またはR4 の示すアルキル基としては、炭素数1~6のものが好ましく、具体例としては、たとえ ばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルおよび t-ブチルなどの鎖状アルキル基 、ならびにシクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのシクロアルキル基などを挙げるこ とができる。これらのアルキル基が有することのできる置換基としては、前述の $A r^1$ な どの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置 換基を有するアルキル基の具体例としては、たとえばトリフルオロメチルおよびフルオロ メチルなどのハロゲン化アルキル基、1-メトキシエチルなどのアルコキシアルキル基、 ならびに 2 ーチエニルメチルなどの複素環基で置換されたアルキル基などを挙げることが できる。

[0062]

前記一般式 (1) において、aの示すアルコキシ基としては、炭素数1~4のものが好 出証特2004-3104667

ましく、具体例としては、メトキシ、エトキシ、nープロポキシおよびイソプロポキシな どを挙げることができる。これらのアルコキシ基が有することのできる置換基としては、 前述のAr¹ などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げる ことができる。

[0063]

前記一般式 (1) において、aの示すジアルキルアミノ基としては、炭素数1~4のア ルキル基で置換されたものが好ましく、具体例としては、たとえばジメチルアミノ、ジエ チルアミノおよびジイソプロピルアミノなどを挙げることができる。これらのジアルキル アミノ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有 することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

[0064]

前記一般式(1)において、aまたは R^1 の示すハロゲン原子の具体例としては、たと えばフッ素原子および塩素原子などを挙げることができる。

[0065]

前記一般式 (1) において、Ar⁴ とAr⁵ とを結合する原子の具体例としては、たと えば酸素原子、硫黄原子および窒素原子などを挙げることができる。窒素原子は、たとえ ばイミノ基またはN-アルキルイミノ基などの2価基としてAr4とAr5とを結合する 。Ar⁴ とAr⁵ とを結合する原子団の具体例としては、たとえばメチレン、エチレンお よびメチルメチレンなどのアルキレン基、ビニレンおよびプロペニレンなどのアルケニレ ン基、オキシメチレン(化学式:-〇-CH2-)などのヘテロ原子を含むアルキレン基 、ならびにチオビニレン(化学式:-S-CH=CH-)などのヘテロ原子を含むアルケ ニレン基などの2価基などを挙げることができる。

[0066]

電荷輸送物質には、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物の中でも、下記一般式 (2) で示されるエナミン化合物が好適に用いられる。

[0067]

【化7】

[0068]

前記一般式(2)において、b, cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキ ル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、 置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i , k および j は、それぞれ1~5の整数を示す。 i が2以上のとき、複数のbは、同一でも異なっても よく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同 一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が 2 以上のとき 、複数のdは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar $A r^5$, aおよびmは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。

[0069]

前記一般式(2)において、b, cまたは dの示すアルキル基としては、炭素数 $1 \sim 6$ のものが好ましく、具体例としては、たとえばメチル、エチル、n-プロピルおよびイソ

プロピルなどの鎖状アルキル基、ならびにシクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのシ クロアルキル基などを挙げることができる。これらのアルキル基が有することのできる置 換基としては、前述のAr¹などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の 置換基を挙げることができ、置換基を有するアルキル基の具体例としては、たとえばトリ フルオロメチルおよびフルオロメチルなどのハロゲン化アルキル基、1-メトキシエチル などのアルコキシアルキル基、ならびに2ーチエニルメチルなどの複素環基で置換された アルキル基などを挙げることができる。

[0070]

前記一般式(2)において、b, cまたはdの示すアルコキシ基としては、炭素数1~ 4 のものが好ましく、具体例としては、たとえばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシお よびイソプロポキシなどを挙げることができる。これらのアルコキシ基が有することので きる置換基としては、前述の $A r^1$ などの示すアリール基が有することのできる置換基と 同様の置換基を挙げることができる。

[0071]

前記一般式(2)において、b, cまたはdの示すジアルキルアミノ基としては、炭素 数1~4のアルキル基で置換されたものが好ましく、具体例としては、たとえばジメチル アミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなどを挙げることができる。これら のジアルキルアミノ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すア リール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

前記一般式 (2) において、b, cまたは d の示すアリール基の具体例としては、たと えばフェニルおよびナフチルなどを挙げることができる。これらのアリール基が有するこ とのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置 換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアリール基の具体例としては、 たとえばトリルおよびメトキシフェニルなどを挙げることができる。

[0073]

前記一般式(2)において、b, cまたは d の示すハロゲン原子の具体例としては、た とえばフッ素原子および塩素原子などを挙げることができる。

[0074]

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する。また前記 一般式(2)で示されるエナミン化合物は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物 の中でも、特に高い電荷輸送能力を有する。したがって、前記一般式(1)、好ましくは 前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質として電荷輸送層 6 に含有さ せることによって、感度が高く、光応答性および帯電性に優れる感光体1を実現すること ができる。このような感光体1の良好な電気的特性は、感光体1の周囲の環境が変化して も維持され、また感光体1が繰返し使用された後であっても低下せず維持される。

[0075]

また、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質に用いることによっ て、前述のように電気的特性に優れる感光体1を、電荷輸送層6にポリシランを含有させ ることなく実現することができるので、光に曝された場合であっても電気的特性の低下す ることのない感光体1が得られる。

[0076]

また、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、特に高い電荷輸送能力を有する。 だけでなく、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物の中でも、合成が比較的容易で あり、かつ収率が高いので、安価に製造することができる。したがって、前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質に用いることによって、特に高い光応答性を 有する感光体1を低い製造原価で製造することができる。

[0077]

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、特性、原価および生産性などの観 点から特に優れた化合物としては、 $A r^1$ および $A r^2$ が共にフェニル基であり、 $A r^3$

·がフェニル基、トリル基、pーメトキシフェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基または チエニル基であり、A r ⁴ およびA r 5 のうちの少なくともいずれか一方がフェニル基、 p-トリル基、p-メトキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基またはチアゾリル基で あり、R¹, R², R³ およびR⁴ が共に水素原子であり、nが1であるものを挙げるこ とができる。

[0078]

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の具体例としては、たとえば以下の表1~ 表32に示す例示化合物No.1~No.220を挙げることができるけれども、前記一 般式 (1) で示されるエナミン化合物は、これらに限定されるものではない。なお、表 1 ~表32では、各例示化合物を前記一般式(1)の各基に対応する基で表している。たと えば、表1に示す例示化合物N o. 1は、下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合 物である。ただし、表 1 ~表 3 2 において、A r 4 およびA r 5 が原子または原子団を介 して互いに結合し、環構造を形成したものを例示する場合には、A r 4 の欄からA r 5 の 欄に渡って、Ar⁴ およびAr⁵ が結合する炭素-炭素二重結合と、その炭素-炭素二重 結合の炭素原子と共にAr⁴ およびAr⁵ が形成する環構造とを合わせて示す。

[0079]

【化8】

$$H_3$$
C (1-1)

[0080]

【表1】

Ar ⁵	Q	Снз	осн _з	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CC	S. C. C.
Ar ⁴	I	I	-CH ₃	I	I	I	-CH ₃
₽ Z	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=cR³),	СН=СН	СН≕СН	нэ=сн	сн=сн	сн=сн	СН≕СН	сн=сн
	_	-	-	-	-	-	-
N me							Z
Ar3	CH ₃	CH ₃	СН3	СН3	Сн3	CH ₃	-СН3
<u>_</u>	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	9	P	P	P		9
P.	P	P	P	P	9	P	P
室 允 作 4 2	- T	2	က	4	വ	9	7

[0081]

【表2】

	及 2 1				——		
Ar ⁵	Q _L	— СН₂СН₂F	Н ₃ С Н ₃ С	9)s
Ar ⁴	I	-CH³	-CH ₃	I	I	I	Ŧ
₽ ⁴	I	I	H	I	I	I	I
(CR²=CR³)	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн
=	_	-	-	-		_	
a me							
Ar ³	CH ₃	СН3	CH ₃	CH ₃	СН3	CH ₃	СН3
<u>~</u>	I	I	I	ェ	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	P	P	P
Ar1	P	P	P	P	P	9	P
密 允智 示	8	တ	9	=	12	13	4-

[0082]

【表3】

							
Ar ⁵ .		900			ОСН3	OCH ₃	
Ar ⁴	I	Ļ	I	-CH ₃	I	I	I
Æ	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³) _n	сн=сн	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН
=	-	-	-	-	-		
N me					Z		
Ar ³	СН3	СН3	СН3	СН3	CH ₃	CH3	СН3
<u>~</u>	Ŧ	I	工	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	9	9	P
Ar	P	9	P	P	P	9	P
室 公 報	15	16	17	18	19	20	21

[0083]

【表4】

_	父 4 】 				———Т		
Ar ⁵		S		S CH ₃	S	C ₂ H ₅	P
Ar ⁴	I	-CH ₃	-CH ₃	I	Ŧ	I	P
₽.	I	I	Ι	I	I	H	I
n (cR²=cR³),	СН=СН	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН
=	-	-	-				
N E							Z
Ar ³	CH ₃	СН3	СН3	СН3	СН3	CH ₃	СН3
ā	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	P		P
Ar	P	P	P	P	9	P	9
愈允 : 示	430No 22	23	24	25	26	27	28

[0084]

【表 5】

	x 5]						
Ar ⁵	СН3	-ОСН3	-N(CH ₃) ₂		S		
Ar ⁴	СН3	-ОСН3	-N(CH ₃)2	P	P		
T	I	I	I	I	I	I	I
(CR²=CR³) _n	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН
	7	-	-				
Z E				Z	Z S	Ž R	Z Z
Ar ³	СН3	СН3	CH3	CH ₃	CH ₃	-CH3	СН3
, oc	Ŧ	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	9	P	P
Ar ¹	P	P	P	Ŷ	P	P	P
座 为	430No 29	30	31	32	33	34	35

[0085]

【表 6】

	X 0 1					Т	
Ar ⁵			FO H H	9	9	Q	P
Ar ⁴				I	I	I	I
₽	I	I	I	-CH ₃	9	I	I
n (CR2=CR3),	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	CH ₂ F HC=C	S=DH
2	-		-				<u> </u>
a me		↓ Ž			↓ Z		
Ar ³	СН3	СН3	CH3	CH ₃	CH ₃	СН3	-CH ₃
<u>,</u>	I	I	I	I	I	I	x
Ar ²	9	P	P	P	9	9	P
Pr.	P	P	P	P	P	9	9
密 分積 形	36	37	38	39	40	14	42

[0086]

【表7】

10	文 / 】				·		
Ar ⁵		\Diamond	9	9	-0сн3	-0сн3	Ç
Ar ⁴	I	I	I	I	I	-ÇH ₃	-CH ₃
400	I	I	0	I	I	I	I
n (cR²=cR³),	HC-C	C=CH	1 HC=C	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн
N m m							Z Z
Ar ³	СН3	CH ₃	СН3	СН3	CH ₃	CH ₃	СН3
To:	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	P	9	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	P
密 分	43 43	44	45	46	47	48	49

[0087]

【表8】

	X 0 1						
Ar ⁵	010	○ -s- ○	P	9	9	9	9
Ar ⁴	-CH ₃	-CH ₃	±	Ŧ	I	I	I
B ⁴	I	I	I	I	I	I	I
n (CR²=CR³) _n	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	HC=C-CH=CH	CH3 HC=C-C=CH CH2OCH3	3 (нс=сн) ₃	1 CH=CH	CH=CH
<u> </u>	2	- 2	2	2	(3)	<u> </u>	
N E				Z	Z	OF Z	Z Z
Ar ³	CH ₃	CH ₃	CH3	CH3	СН3	-CH ₃	-СН3
<u>~</u>	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	9	9	9	P	P	9	P
Ar	P	P	P	P	P	P	P
愈 六 花	50	51	52	53	24	55	99

[0088]

【表9】

					————	Т	6
Ar ⁵	\Diamond	9	\Diamond	Q	P	CH3	ОСН3
Ar ⁴	I	I	I	I	Ŧ	I	-CF ₃
.Ω.	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=cR³),	CH=CH	СН=СН	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН
<u>_</u>	-	-	-	-	-		
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N OCH3	¢					Z
Ar ³	СН3	СН3	CH3	G. G.	-осн	ОСН3	-ОСН3
æ	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	9	P	9	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	P
医允许	#JNo	28	29	09	61	62	63

[0089]

【表10】

						<u> </u>	
Ar ⁵	-\\-\-\\-\\-\\	CF. CF.	CH ₃	र्व	Qu.	СН2СН2	H ₃ C H ₃ C
Ar ⁴	I	Ŧ	-CH ₃	I	I	I	I
R ⁴	Ι	I	I	Ŧ	I	I	x
(CR²=CR³)n	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН
<u> </u>	-		-	-		-	
N E						Z	Z Z
Ar³	—————————————————————————————————————	-Осн	ОСН3			-ОСН3	-Осн3
, <u>e</u> c	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	9	0	P
Pr.	P	9	9	P	P	9	P
例化的である。	64	65	99	29	89	69	70

[0090]

【表11】

	X 1 1 1						
Ar ⁵				\bigcirc s \bigcirc		000	
Ar ⁴	I	I	I	I	I	I	I
4 R	I.	I	I	I	I	I	I
(CR ² =CR ³) _n	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН
=	-	7	-	7	-	-	-
N							Z m
Ar ³		-ОСН3	-ОСН3		Осн3	-OCH ₃	-ОСН3
<u>"</u> cc	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	9	9	P
Pr.	P	P	P	9	P	9	P
室 分表 形 句 2	71	72	73	74	75	76	77

[0091]

【表12】

	X 1 2 1						
Ar ⁵		CH3	ОСН3			S	P
Ar ⁴	I	I	I	Ŧ	Ξ.	I	I
T	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³),	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН
=	-	-	-	_		1	-
N EE					L S	Z	
Ar ³	ОСН3		- 0сн3	-ОСН3	-осн	-OCH ₃	-ОСН3
.	Ŧ	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	9	9	9	P
P. T	P	Image: square of the content of the c	P	P	9	P	9
室分:	78 78	79	80	81	82	83	84

[0092]

【表13】

	X 1 0 1				T	- T	7
Ar^5	S CH ₃	S	C ₂ H ₅	9	СН3	√-осн₃	-N(CH ₃) ₂
Ar ⁴	.	-ĊH³	ĊĦ	P	CH ₃	ОСН3	- N(CH ₃) ₂
4 C	Ξ	I	I	H	I	I	ェ
n (cR²=CR³)"	СН=СН	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	CH=CH	сн=сн
-	-		-	-	-		Y
N me				J.	Z	Z	Z E
Ar ³	Осн3	- 0сн	ОСН3	-осн	Осн3	ОСН3	-Осн3
, ac	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P		9	P
Pr.	P	9	P	P	P	P	P
室 分4 卡伯	85 85	98	87	88	68	06	91

[0093]

【表14】

	表 1 4 】 						
Ar ⁵		S	-				H H
Ar ⁴	\Diamond	P					
4	I	I	I	I	I	I	I
n -(cR²=cR³) _n	СН=СН	СН=СН	CH=CH	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН
<u>C</u>	-	-	-	_	-	-	-
N me				Z			Z 2
Ar ³	Осн3	-ОСН3	-осн	-осн	OCH ₃	-OCH3	-осн3
æ	Ŧ	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	9	P	P	P	9	P
Ar1	P	P	P	P		P	P
密分 形句:	92	93	94	95	96	97	86

[0094]

【表15】

	X 1 0 1						
Ar^5	\Diamond	P	\Diamond	P	9	9	Q
Ar ⁴	I	I	Ξ	I	Ξ	I	I
R ⁴	-СН3	9	I	H	I	I	P
n (cR²=cR³) _n	сн=сн	СН=СН	CH2F HC=C	S HC=C	HC=C	CH3 C=CH	HC=C HC=C
2	-		Y	-			
N mm						Z S	L C
Ar ³		- ОСН3	OCH ₃	-0сн3	-0сн3	-ОСН3	-ОСН3
<u>"</u>	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	9	9	P	9	9	9	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	P
國分 卡伯克	99	100	101	102	103	104	105

[0095]

【表16】

							
Ar ⁵		ОСН3	ОСН3			S	Ç•
Ar4	I	I	ĊĦ,	-CH ₃	-ĊĦ ₃	-ĊH³	I
B ⁴	. T	Ξ	I	I	I	I	I
n (cr²=cr³) _n	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн
<u> </u>		- 2	- 2	- 2	- 2	7	1
Z E	Ž	Ž		Z	Z Z	Z E	Z Z
Ar ³	Осн3	Осн3	Осн3			Осн3	-ОСН3
ĨC.	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	9	Q .	P
Pr.	P	9	9	P	P	9	P
愈分 形 心 S	106	107	108	109	110	Ξ	112

[0096]

【表17】

	RI (I						
Ar ⁵	\Diamond	9	9	9	9	P	P
Ar ⁴	I	π	I	Ŧ	Ŧ	I	I
<u>α</u>	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=cR³) _n	СН3 НС=С-СН=СН	CH3 HC=C=CH CH2OCH3	(нс=сн) ³	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН
	2	2	က	-	-	- E	-
N me			Z	D H Z	u de la constant de l	N OCH ₃	
Ar ³	Осн3	ОСН	ОСН3	Осн3	ОСН	ОСН3	-ОСН3
Ē.	I	I	I	I	I	エ	I
Ar ²	P	P	P	P	P	9	9
Pr.	P	P	P	P	P	P	9
密 分 形名	113	114	115	116	117	118	119

[0097]

【表18】

h •	X 1 0 1						3
Ar ⁵		\Diamond	Q	-Осн	9	9	Осн3
Ar ⁴	I	I	I	ĊĦ³	P	I	I
R ⁴	I	I	I	工	I	I	I
n (cR²=CR³),	СН=СН	СН=СН	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	CH=CH
-	-	-	-	—	-	-	-
Z E							
Ar ³	н,с	ОСН3	P	P	P	N(CH ₃) ₂	CF3
ČC.	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	P	9	
Pr.	P	P	P	P	P	9	P
室 方程 形	120	121	122	123	124	125	126

[0098]

【表19】

•	衣Ⅰ9】 					6	
Ar ⁵	0	\Diamond	-ОСН3	\Diamond	9	Осн3	P
Ar ⁴	P	I	T.	P	I	-CH ₃	9
₽ ₄ A	I	I	I	I	I	I	ェ
n (cR²=cR³)"	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН≕СН
2	-		-	_	-	-	
N E							
Ar ³	CH3 CH3 CH3	True True	CH ₃	Q.	CH ₃	H ₃ CO	H ₃ CQ
Ē	Ξ	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	P		P
Ar1	P	P	P	P	9	P	P
密 分: 形句:	127	128	129	130	131	132	133

[0099]

【表20】

	X Z O I						
Ar ⁵	\Diamond	-0сн3	P	9	ОСН3	9	9
Ar ⁴	I	I	\Diamond	I	-CH ₃	9	Ŧ
₽₩	Ξ	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³),	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	сн=сн
	-	-		-	-		
a m							
Ar³	H ₃ C H ₃ C H ₃ C	H,C H,C	H, Coch,				tho ⟨ \
-œ	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	9	9	P	P
Pr¹	P	P	9	P	P	9	P
密 允替	134	135	136	137	138	139	140

[0100]

【表21】

							6
Ar ⁵		S	9	-осн		9	—————————————————————————————————————
Ar ⁴	I	ĊĦ,	Ŧ	ĊĤ	-CH ₃	I	, F
R ⁴	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³) _n	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	СН=СН	сн=сн
-	-	-	-	-	-	-	-
N me							
Ar ³	40-0-04	\$0 ⟨⟩0 ⟨⟩		H ₃ C	900		
, ac	Ŧ	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P		P	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	9
室 六 程	141 141	142	143	144	145	146	147

[0101]

【表22】

······································							
Ar ⁵	СН3	CH, CH,	Q.	Ÿ		S	
Ar ⁴	Ι	-CH ₃	Ŧ	ĊĦ³	ĊĦ ³	ج ب	I
4	Ι	I	I	I	I	I	I
n (CR²=CR³),	СН=СН	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН		сн=сн
	_		-	-	-		
N E							
Ar³							
, ac	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	9	P	P	P	9		9
Ar1	P	P	P	9	9	9	P
密 分数 卡伯 5	148	149	150	151	152	153	154

[0102]

【表23】

	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~						
Ar ⁵			S		9	CH ₃	P
Ar ⁴	-ÇH ₃	-CH ₃	-ÇH	I	\Diamond	СН3	S
₽₩.	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³),	СН=СН	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН	СН=СН
<u> </u>	-	-	-	-		-	-
N me							
Ar ³							
Œ.	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P		P	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	P
座 六:	155	156	157	158	159	160	161

[0103]

【表24】

•	文 2 4 1						
Ar ⁵	=	2	CH3	9	-0сн3	Ço	P
Ar ⁴				I	بِي پ	Ę,	I
₽₩	I	I	I	I	I	I	I
n (cr²=cr³),	СН=СН	1 СН=СН	1 CH=CH	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	2 сн=сн-сн=сн	3 (нс=сн)
N me							
Ar³							
Ţ.	I	ェ	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	P	9	P
Ar.	P	P	P	P	P	P	9
室 分積 作 40 分	162	163	164	165	166	167	168

[0104]

【表25】

Ar ⁵	\Diamond	P	\Diamond	P	9	9	P
Ar ⁴	I	I	I	I	Ŧ	Ŧ	I
\mathbb{R}^4	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³),	сн=сн	сн=сн	сн=сн	сн=сн	СН=СН	СН=СН	CH=CH
=	-	-		-	-		_
a a m							
Ar ³			J. T	-S-5		J.H.	
Ψ,	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	P	P	P	P	9	9	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	P.
國代 形 名 5	169	170	171	172	173	174	175

[0105]

【表26】

						T	
Ar ⁵	\Diamond	-Осн	\Diamond	9	ОСН3	?	P
Ar ⁴	Ŧ	Ξ		±	ĊĦ	P	I
Æ	I	Ι	Ι	H	I	I	I
n (cR²=CR³),	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН	СН=СН
E	-	-	-	-		-	
N E							Z
Ar³	S CH ₃	S CH ₃	S CH ₃	Снз	CH ₃	CH ₃	CH ₃
<u>2</u>	I	I	I	=	I	I	I
Ar ²	9	P	P	P	9	9	P
Ar		P	P	P	P	P	P
室分程 形 仰 5	176	177	178	179	180	181	182

[0106]

【表27】

							
Ar ⁵	-0сн3	\Diamond	\Diamond	-0сн3	9	9	СН3
Ar ⁴	-СН3		I	. =	P	I	Ŧ
₽4	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=CR³) _n	СН=СН	СН=СН	СН=СН	сн=сн	СН=СН	1	1
			y	-	-	0	0
N m m		N					
Ar³	N CH ₃	CH,	0	OCH3	9	S CH ₃	√S CH₃
<u>,</u> æ	I	I	I	I	I	I	Ŧ
Ar ²	9	9	P	P	9	9	P
Ar¹	P	P	P	P	P	9	P
産 化 物 の る の の の の の の の の の の の の の の の の の	183	184	185	186	187	188	189

[0107]

【表28】

•	X					r	
Ar ⁵	ОСН3	ОСН3	S		\Diamond	9	CH ₃
Ar	I	I	I	Ŧ	Q	I	I
₽4	I	I	I	I	I	Ή	I
(CR²=CR³) _n				l	l	1	I
	0	0	0	0	0	0	0
A me							
Ar³	S CH3	S CH3	S CH3	S CH ₃	S CH ₃	Ço	O
<u>, c</u> c	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	9	9	P	P	9	9	9
Pr.	P	P	P	P		P	9
密分を 形名を	190	191	192	193	194	195	196

[0108]

【表29】

	X 2 3 1					m	
Ar ⁵	√ ОСН3	-N(CH ₃) ₂			P	ОСН3	P
Ar ⁴	I	I	Ŧ	Ŧ	P	I	Ŧ
₽ ₄	I	I	I	I	I	I	I
(CR²=CR³) _n	ļ	1	1	1	1	1	I
=	0.	0	0	0	0	0	0
a me							
Ar³	Ç	O	Po	Po	Po	CH ₃	₹ -
-ac	I	I	I	I	I	I	I
Ar ²	9	P	9	9	9	9	P
Pr.	P	P	P	P	P	P	P
密 元 程	197	198	199	200	201	202	203

[0109]

【表30】

Ar ⁵	-ОСН3	\Diamond	\Diamond	-Осн3	9	9	?
Ar ⁴	I	\Diamond	I	x	\Diamond	I	I
₽₩	I	I	I	I	I	I	I
n (cR²=cR³) _T	1	I	1	I	I	СН=СН	СН=СН
=	0	0	0	0	0	-	
Z E							
Ar ³	S	CH ₃		N-O	3	- ОСН3	-осн
<u>~</u>	I	I	I	I	I	GH ³	CH2CF3
Ar ²	P	P	9	P	9	9	P
Ar	P	P	P	P	P	P	9
例と対策を	204	205	206	207	208	209	210

[0110]

【表31】

	K				———Т	1	
Ar ⁵	P	\Diamond	P	P	P	9	Ŷ.
Ar ⁴	I	I	I	I	I	Ŧ	I
д	I	I	I	I	H	I	I
n (cR²=cR³) _n	нэ=сн	СН=СН	сн=сн	сн=сн	СН=СН	сн=сн	СН=СН
	-	-	-	-	-	-	+-
A me							Ž Z
Ar ³	- 0сн3	Осн3		Осн	Осн3	-осн	√-осн₃
~~	CH(CH ₃) ₂	11.	=	I	Ŧ	I	I
Ar ²	P	P	CH ₃	ОСН3	Q _u		P
Ar	9	P	CH ₃	Осн3	Qu.		-hoo-(
密 分替 示 40 5	211	212	213	214	215	216	217

[0111]

【表32】

Т	T	T	
Ar ⁵	\Diamond		9
Ar ⁴	I	Ξ	=
₽ ₄	I	I	I
n (CR²=CR³) _n	сн=сн	СН=СН	СН=СН
=	Y	-	-
Z E			
Ar³		-осн	√осн₃
Ē	I	I	I
Ar ²		S	P
Ar		D'S	S
國 分積 形	218	219	220

[0112]

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、たとえば以下のようにして製造するこ とができる。

[0113]

まず、下記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、下記一般 出証特2004-3104667

式(4)で示される2級アミン化合物との脱水縮合反応を行うことによって、下記一般式 (5) で示されるエナミン中間体を製造する。

[0114] 【化9】

$$CR^{1}O$$
 (3)

[0115] (式中、 Ar^1 , Ar^2 および R^1 は、前記一般式(1)において定義したものと同義で ある。)

[0116] 【化10】



[0117] (式中、 Ar^3 , aおよびmは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。

[0118] 【化11】



[0119](式中、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , R^1 , aおよびmは、前記一般式(1) において定義 したものと同義である。)

[0120]

この脱水縮合反応は、たとえば以下のように行う。前記一般式(3)で示されるアルデ ヒド化合物またはケトン化合物と、これと略等モル量の前記一般式(4)で示される2級 アミン化合物とを、芳香族系溶媒、アルコール類またはエーテル類などの溶媒に溶解させ 、溶液を調製する。用いる溶媒の具体例としては、たとえばトルエン、キシレン、クロロ ベンゼン、ブタノールおよびジエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることが できる。調製した溶液中に、触媒、たとえばpートルエンスルホン酸、カンファースルホ ン酸またはピリジニュウムーpートルエンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱下で反応 させる。触媒の添加量は、前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化 合物に対して、10分の1(1/10)~1000分の1(1/1000)モル当量であ ることが好ましく、より好ましくは25分の1 (1/25)~500分の1 (1/500) モル当量であり、50分の1(1/50)~200分の1(1/200)モル当量が最 適である。反応中、水が副成し反応を妨げるので、生成した水を溶媒と共沸させ系外に取 除く。これによって、前記一般式 (5) で示されるエナミン中間体を高収率で製造するこ

とができる。

[0121]

次に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によ るフォルミル化またはフリーデルークラフト反応によるアシル化を行うことによって、下 記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体を製造する。このとき、ビルスマ イヤー反応によるフォルミル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミンーカルボ ニル中間体のうち、R⁵が水素原子であるエナミンーアルデヒド中間体を製造することが でき、フリーデルークラフト反応によるアシル化を行うと、下記一般式(6)で示される エナミン-カルボニル中間体のうち、R⁻⁵ が水素原子以外の基であるエナミン-ケト中間 体を製造することができる。

[0122] 【化12】

$$Ar^{2} \xrightarrow{R^{1}} CR^{5}O$$

$$Ar^{3} \xrightarrow{N} \overset{\parallel}{\parallel}$$

$$a_{m}$$
(6)

[0123]

(式中、 R^5 は、前記一般式(1)において、nが0のとき R^4 を示し、nが1, 2また は3のとき R^2 を示す。 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , R^1 , R^2 , R^4 , a, mおよびnは 、前記一般式(1) において定義したものと同義である。)

[0124]

ビルスマイヤー反応は、たとえば以下のように行う。N, N-ジメチルホルムアミド(N, N-Dimethylformamide;略称:DMF) または1, 2-ジクロロエタンなどの溶媒 中に、オキシ塩化リンとN、N-ジメチルホルムアミド、オキシ塩化リンとN-メチルー N-フェニルホルムアミド、またはオキシ塩化リンとN, N-ジフェニルホルムアミドと を加え、ビルスマイヤー試薬を調製する。調製したビルスマイヤー試薬1.0当量~1. 3 当量に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量を加え、60~110 ℃の加熱下で、2~8時間撹拌する。その後、1~8規定の水酸化ナトリウム水溶液また は水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一 般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体のうち、 \mathbb{R}^5 が水素原子であるエナミ ンーアルデヒド中間体を高収率で製造することができる。

[0125]

また、フリーデルークラフト反応は、たとえば以下のように行う。1,2ージクロロエ タンなどの溶媒中に、塩化アルミニウムと酸塩化物とによって調製した試薬1.0当量~ 1. 3 当量と、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1. 0 当量とを加え、-40 ~80℃で、2~8時間撹拌する。このとき、場合によっては加熱する。その後、1~8 規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水 分解を行う。これによって、前記一般式 (6) で示されるエナミンーカルボニル中間体の うち、R⁵が水素原子以外の基であるエナミンーケト中間体を高収率で製造することがで

[0126]

最後に、前記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体と下記一般式(7-1) または(7-2)で示されるWittig試薬とを塩基性条件下で反応させるWittigtig-Horner反応を行うことによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化 合物を製造することができる。このとき、下記一般式(7-1)で示されるWittig 試薬を用いると、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物のうち、nが0であるもの を得ることができ、下記一般式(7-2)で示されるWittig試薬を用いると、前記 一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが1,2または3であるものを得るこ とができる。

[0127] 【化13】

$$(R^{6}O)_{2}P \xrightarrow{Ar^{5}} Ar^{5}$$

[0128]

(式中、R⁶ は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール 基を示す。A r ⁴ およびA r 5 は、前記一般式(1)において定義したものと同義である 。)

[0129]【化14】

[0130]

(式中、R⁶ は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール 基を示す。nは1~3の整数を示す。Ar⁴, Ar⁵, R², R³ およびR⁴ は、前記一 般式 (1) において定義したものと同義である。)

[0131]

このWittig-Horner反応は、たとえば以下のように行う。トルエン、キシ レン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(Tetrahydrofuran;略称:THF)、エ チレングリコールジメチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスル ホキシドなどの溶媒中に、前記一般式(6)で示されるエナミンーカルボニル中間体1. 0 当量と、前記一般式 (7-1) または (7-2) で示されるWittig試薬1.0~ 1. 20当量と、カリウム t ープトキサイド、ナトリウムエトキサイドまたはナトリウム メトキサイドなどの金属アルコキシド塩基1.0~1.5当量とを加え、室温または30 ~ 60 $^{\circ}$ $^{\circ}$ の加熱下で、 $2\sim 8$ 時間撹拌する。これによって、前記一般式(1)で示される エナミン化合物を高収率で製造することができる。

[0132]

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、たとえば前述の表1~表32に示す例 示化合物からなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。

[0133]

また前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、他の電荷輸送物質と混合されて使 用されてもよい。前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物と混合されて使用される他 の電荷輸送物質としては、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール 誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール 誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチ リル化合物、ヒドラゾン化合物、多環芳香族化合物、インドール誘導体、ピラゾリン誘導 体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン 誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリール アミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導 体およびベンジジン誘導体などを挙げることができる。また、これらの化合物から生じる

基を主鎖または側鎖に有するポリマー、たとえばポリ(Nービニルカルバゾール)、ポリ (1-ビニルピレン) およびポリ (9-ビニルアントラセン) なども挙げられる。

[0134]

このように前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物と他の電荷輸送物質とを混合し て用いる場合、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物以外の電荷輸送物質の割合が 多すぎると、電荷輸送層 6 の電荷輸送能力が不足し、感光体 1 の感度および光応答性が充 分に得られないことがあるので、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物が主成分と して含有される混合物を電荷輸送物質に用いることが好ましい。

[0135]

電荷輸送層 6 を構成するバインダ樹脂としては、電荷輸送物質と相溶性を有するもので あればよく、たとえば、ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート、ポリアリレー ト、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、 ポリケトン、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、 フェノキシ樹脂およびポリスルホン樹脂、ならびにこれらを構成する繰返し単位のうちの 2つ以上を含む共重合樹脂などが挙げられる。これらの樹脂を単独または2種以上混合し て用いてもよい。前述のバインダ樹脂の中でもポリスチレン、ポリカーボネートおよび共 重合ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルなどの樹脂は、体積抵抗率が10 1 3 $\Omega\cdot c$ m以上であって電気絶縁性に優れており、また成膜性および電位特性などにも 優れているので、好適に用いられる。

[0136]

また、電荷輸送層6には、1種以上の電子受容性物質や色素を含有させることによって 、感度の向上を図り、繰返し使用時の残留電位の上昇や疲労などを抑えるようにしてもよ い。電子受容性物質としては、たとえば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、 4-クロルナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタルマロン ジニトリルなどのシアノ化合物、4ーニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アン トラキノン、1-ニトロアントラキノンなどのアントラキノン類、2,4,7-トリニト ロフルオレノン、2,4,5,7ーテトラニトロフルオレノンなどの多環または複素環ニ トロ化合物が挙げられ、これらを化学増感剤として用いることができる。

色素としては、たとえば、キサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン色素 ,キノリン系顔料、銅フタロシアニンなどの有機光導電性化合物が挙げられ、これらを光 学増感剤として用いることができる。

[0138]

電荷輸送層6は、前述の電荷発生層5の形成に用いられる塗布方法などによって形成す ることができる。電荷輸送層6を形成するための電荷輸送層用塗布液は、バインダ樹脂を 適当な溶剤に溶解させてバインダ樹脂溶液とし、このバインダ樹脂溶液中に、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物を含む電荷輸送物質を溶解し、必要に応じて前述の電子 受容性物質や色素などの添加剤を添加して調製される。

[0139]

前述のバインダ樹脂を溶解させる溶剤には、メタノール、エタノールなどのアルコール 類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エチルエーテル 、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル類、クロロホルム、ジ クロロメタン、ジクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、クロロベ ンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などを用いることができる。これらの溶剤は、 1種が単独で使用されてもよく、また2種以上が混合されて使用されてもよい。

[0140]

電荷輸送層用塗布液の電荷発生層 5 上への塗布は、前述の下引層 4 上に電荷発生層 5 を 形成するための塗布液を塗布する際と同様にして行われる。

[0141]

電荷輸送層6に占める電荷輸送物質の割合は、30~80重量%の範囲が好ましい。電 出証特2004-3104667 荷輸送層 6 の膜厚は、 1 0 \sim 5 0 μ mが好ましく、より好ましくは 1 5 \sim 4 0 μ mである

[0142]

以上のようにして形成される電荷発生層 5と電荷輸送層 6とが積層されて、感光層 7が 構成される。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによ って、各層を構成する材料として電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料 を選択することが可能となるので、特に良好な感度特性、帯電特性および画像再現性を有 する感光体1を得ることができる。

[0143]

なお、本実施の形態では、感光層 7 は、電荷発生層 5 と電荷輸送層 6 とが、下引層 4 上 にこの順序で積層されて構成されるけれども、これに限定されることなく、電荷輸送層 6 および電荷発生層5の順に下引層4上に積層されて構成されてもよい。

[0144]

感光層7の各層5,6には、成形性、可撓性および機械的強度を向上させるために、さ らに公知の可塑剤を含有させてもよい。可塑剤としては、二塩基酸エステル、脂肪酸エス テル、リン酸エステル、フタル酸エステル、塩素化パラフィン、エポキシ型可塑剤などが 挙げられる。また、感光層7の各層5,6には、必要に応じてポリシロキサンなどのゆず 肌防止のためのレベリング剤、耐久性向上のためのフェノール系化合物、ハイドロキノン 系化合物、トコフェロール系化合物、アミン系化合物などの酸化防止剤、紫外線吸収剤な どを含有してもよい。

[0145]

前述のように構成される感光体1の表面皮膜物性、すなわち膜状に形成される感光層7 の表面皮膜物性は、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、表面に押込み最大荷重30 mNを5秒間負荷した場合のC_{IT}が、2.70%以上、5.00%以下、好ましくは3 . 00%以上、5.00%以下であり、かつ表面のHplastが、220N/mm²以上、 275N/mm²以下であるように設定される。

[0146]

以下CIT について説明する。一般的に固体材料は、比較的低荷重のときであっても、 負荷荷重の保持時間の経過に伴って、徐々に連続的な変形現象いわゆるクリープを発現し 、特に有機高分子材料ではクリープが顕著に現れる。クリープは、大別すると遅延弾性変 形成分と塑性変形成分とを含み、材料の柔軟性を表す指標として用いられている。図3は 、感光体のCェ_T およびHplastを求める方法を説明する図である。C_{IT} は、圧子を介 して感光体の表面に予め定める荷重を一定時間負荷した状態での圧子の押込み量の変化量 、すなわち押込み荷重に対する感光体表面皮膜の緩和の程度を評価するパラメータである

[0147]

図3に示すヒステリシスライン8は、感光体1の表面に押込み荷重負荷を開始して予め 定める押込み最大荷重Fmaxに達するまでの押込み過程(A→B)、押込み最大荷重F maxで一定時間 t 保持する負荷荷重保持過程(B→C)、除荷を開始して荷重零(0) に達して除荷を完了するまでの除荷過程(C→D)の変形(押込み深さ変化)履歴を示し 、C_{IT}は、負荷荷重保持過程(B→C)における押込み量の変化量で与えられる。

[0148]

本実施の形態では、C _{I T} は、温度 2 5 ℃、相対湿度 5 0 %の環境下で、圧子に四角錘 のダイヤモンド圧子(Vickers圧子)を用い、押込み最大荷重Fmax=30mNで、一 定時間 t=5 秒負荷保持する条件にて測定された。 C_{IT} は、具体的に式(I)によって 与えられる。

... (I) $C_{IT} = 100 \times (h2 - h1) / h1$

ここで、h1:最大荷重30mNに達した時点(B)における押込み深さ

h2:最大荷重30mNで時間t保持した時点(C)における押込み深さ

[0149]

このようなСІТは、たとえばフィッシャースコープH100(株式会社フィッシャー ・インストルメンツ製)によって求められる。

[0150]

感光体1の表面のС г т を限定する理由について説明する。感光体1の表面は、クリー ニング部材等が押圧されるときに与えられるエネルギによって変形するけれども、CIT を2.70%以上にして柔軟性を付与することによって、変形による内部エネルギが緩和 (分散) され、磨耗の進行が抑制される。すなわち感光体の耐磨耗寿命が向上される。C ITが2.70%未満では、感光体表面の柔軟性が劣り、クリーニング部材等との擦過に よる耐磨耗性が低下し、寿命が短くなる。またСІтが5.00%を超えると、感光体表 面が柔軟になり過ぎ、たとえばクリーニング部材による擦過時の押込み変形量が大きく、 充分なクリーニング効果の得られないことがある。したがって、 C_{IT} を、2.70%以 上、5.00%以下とした。

[0151]

次に、Hplastについて説明する。Hplastは、塑性成分および弾性成分の両方を含むけ れども、主として材料の塑性評価に重きを置いた指標である。本実施の形態におけるHpl astは、先のC_{IT}を求める際のヒステリシスライン8のうち、除荷過程(C→D)にお いて得られる除荷曲線のC点に対する接線が、押込み深さ軸と交差する切片hrと、押込 み最大荷重Fmaxとから求められる。具体的にHplastは、式(II)によって得られ る。

... (II) Hplast = Fmax/A(hr)ここで、A (hr) は、反発押込み深さと呼ぶ先の切片 hrにおける圧痕表面積であり、 A (hr) = 26.43×hr²で与えられる。このHplastは、先の C_{IT} と同様に、 たとえばフィッシャースコープH100によって求めることができる。

[0152]

感光体 1 表面のHplastの範囲を限定する理由について説明する。Hplastが 2 2 0 N/ mm²未満では、電子写真方式に用いられる感光体として表面の機械的強度が不足する。 またHplastが275N/mm²を超えると、感光体表面の脆さが露呈し、感光体表面に おける傷の発生が増加し、耐久性が悪化する。したがって、Hplastを、220N/mm ² 以上、275 N/mm² 以下とした。

[0153]

C_{IT}とHplastとが、前述の特定の範囲になるように設定される感光体1は、その表 面層すなわち感光層 7 を形成する膜の柔軟性が保たれ、かつ、膜の塑性が軟質過ぎること なくまた脆くもない。したがって、帯電、露光、現像、転写、クリーニングおよび除電の 画像形成が繰返し行なわれる長期間の使用に際しても、膜減り量が軽減され、また膜の傷 発生も軽減されて感光体表面の平滑性が保たれるので、形成される画像に傷や濃度むらの 発生することが防止される。

[0154]

感光体 1 表面のCェエおよびHplastの調整は、感光層 7 を構成する電荷輸送物質およ びバインダ樹脂の種類と配合比、感光層7の積層構造たとえば電荷発生層5の厚みと電荷 輸送層6の厚みとの組合せ、また電荷発生層5および電荷輸送層6塗布後の乾燥条件等の 制御によって実現される。このように、感光層7を複数層が積層されて構成される積層型 にすることによって、各層を構成する材料およびその組合せの自由度が増すので、感光体 1のCIT およびHplastを所望の範囲に設定することが容易になる。

[0155]

なお、必要に応じて感光層7の上に、樹脂などから成る表面保護層を設ける場合には、 表面保護層の主たる成分である樹脂の種類や層厚み、表面保護層用塗布液を塗布した後の 乾燥条件の制御などによって、感光体 1 表面のC I T およびHplastの調整を実現するこ とができる。

[0156]

以下感光体1における静電潜像形成動作について簡単に説明する。感光体1に形成され 出証特2004-3104667

る感光層7は、帯電器などでたとえば負に一様に帯電され、帯電された状態で電荷発生層 5に吸収波長を有する光が照射されると、電荷発生層 5 中に電子および正孔の電荷が発生 する。正孔は、電荷輸送層6に含まれる電荷輸送物質によって感光体1表面に移動されて 表面の負電荷を中和し、電荷発生層5中の電子は、正電荷が誘起された導電性支持体3の 側に移動し、正電荷を中和する。このように、感光層7には、露光された部位の帯電量と 露光されなかった部位の帯電量とに差異が生じて静電潜像が形成される。

[0157]

次に図2を参照し、前述の感光体1を備える画像形成装置2の構成および画像形成動作 について説明する。

[0158]

画像形成装置2は、図示しない装置本体に回転自在に支持される前述の感光体1と、感 光体1を回転軸線44まわりに矢符41方向に回転駆動させる図示しない駆動手段とを備 える。駆動手段は、たとえば動力源としてモータを備え、モータからの動力を図示しない 歯車を介して感光体1の芯体を構成する支持体に伝えることによって、感光体1を所定の 周速度で回転駆動させる。

[0159]

感光体1の周囲には、帯電器32と、露光手段30と、現像器33と、転写器34と、 クリーナ36とが、矢符41で示される感光体1の回転方向の上流側から下流側に向かっ てこの順序で設けられる。クリーナ36は、図示しない除電ランプと共に設けられる。

[0160]

帯電器32は、感光体1の表面43を負または正の所定の電位に一様に帯電させる帯電 手段である。帯電器32は、たとえば帯電ローラなどの接触式の帯電手段である。

[0161]

露光手段30は、たとえば半導体レーザなどを光源として備え、光源から画像情報に応 じて出力されるレーザビームなどの光31で、帯電された感光体1の表面43を露光し、 これによって感光体1の表面43に静電潜像を形成させる。

[0162]

現像器33は、感光体1の表面43に形成された静電潜像を現像剤によって現像し、可 視像であるトナー画像を形成する現像手段であり、感光体1に対向して設けられ感光体1 の表面43にトナーを供給する現像ローラ33aと、現像ローラ33aを感光体1の回転 軸線44と平行な回転軸線まわりに回転可能に支持するとともにその内部空間にトナーを 含む現像剤を収容するケーシング33bとを備える。

[0163]

転写器34は、感光体1の表面43に形成されたトナー画像を、感光体1の表面43か ら転写材である記録紙51上に転写させる転写手段である。転写器34は、たとえば、コ ロナ放電器などの帯電手段を備え、記録紙51にトナーと逆極性の電荷を与えることによ ってトナー画像を記録紙51上に転写させる非接触式の転写手段である。

クリーナ36は、トナー画像が転写された後の感光体1の表面をクリーニングするクリ ーニング手段であり、感光体表面43に押圧され、転写器34による転写動作後に感光体 1の表面43に残留するトナーおよび紙粉などの異物を前記表面43から剥離させるクリ ーニングプレード36aと、クリーニングプレード36aによって剥離されたトナーなど の異物を収容する回収用ケーシング36bとを備える。感光体1の表面43でトナー画像 を形成するトナーはすべて記録紙51上に転写されるものではなく、わずかに感光体1の 表面43に残留することがある。この感光体表面43に残留するトナーは、残留トナーと 呼ばれ、残留トナーの存在は、形成される画像品質悪化の原因となるので、感光体表面 4 3に押圧される前記クリーニングブレード31aによって、紙粉等の他の異物とともに感 光体1表面から除去清掃される。

[0165]

また、感光体1と転写器34との間を通過した後に記録紙51が搬送される方向には、

転写された画像を定着させる定着手段である定着器35が設けられる。定着器35は、図 示しない加熱手段を有する加熱ローラ35aと、加熱ローラ35aに対向して設けられ加 熱ローラ35aに押圧されて当接部を形成する加圧ローラ35bとを備える。

[0166]

画像形成装置2による画像形成動作について説明する。まず、図示しない制御部からの 指示に応じて、感光体1が駆動手段によって矢符41方向に回転駆動され、露光手段30 からの光31の結像点よりも感光体1の回転方向の上流側に設けられる帯電器32によっ て、その表面43が正または負の所定電位に一様に帯電される。

[0167]

次いで、制御部からの指示に応じて、露光手段30から、帯電された感光体1の表面4 3に対して光31が照射される。光源からの光31は、画像情報に基づいて、主走査方向 である感光体1の長手方向に繰返し走査される。感光体1を回転駆動させ、光源からの光 3 1 を画像情報に基づいて繰返し走査することによって、感光体 1 の表面 4 3 に対して画 像情報に対応する露光を施すことができる。この露光によって、光31が照射された部分 の表面電荷が除去され、光31が照射された部分の表面電位と光31が照射されなかった 部分の表面電位とに差異が生じ、感光体1の表面43に静電潜像が形成される。また、感 光体1への露光と同期して、記録紙51が、搬送手段によって矢符42方向から転写器3 4と感光体1との間の転写位置に供給される。

[0168]

次いで、光源からの光31の結像点よりも感光体1の回転方向の下流側に設けられる現 像器33の現像ローラ33aから、静電潜像の形成された感光体1の表面43にトナーが 供給される。これによって、静電潜像が現像され、感光体1の表面43に可視像であるト ナー画像が形成される。感光体1と転写器34との間に記録紙51が供給されると、転写 器34によってトナーと逆極性の電荷が記録紙51に与えられ、これによって感光体1の 表面43に形成されたトナー画像が記録紙51上に転写される。

[0169]

トナー画像の転写された記録紙51は、搬送手段によって定着器35に搬送され、定着 器35の加熱ローラ35aと加圧ローラ35bとの当接部を通過する際に加熱および加圧 される。これによって、記録紙51上のトナー画像が記録紙51に定着されて堅牢な画像 となる。このようにして画像が形成された記録紙51は、搬送手段によって画像形成装置 2の外部へ排紙される。

[0170]

一方、トナー画像が記録紙51に転写された後、さらに矢符41方向に回転する感光体 1は、その表面43がクリーナ36に備わるクリーニングブレードによって擦過され、清 掃される。このようにしてトナーなどの異物が除去された感光体1の表面43は、除電ラ ンプからの光によって電荷が除去され、これによって感光体1の表面43上の静電潜像が 消失する。その後、感光体1はさらに回転駆動され、再度感光体1の帯電から始まる一連 の動作が繰返される。以上のようにして、連続的に画像が形成される。

[0171]

画像形成装置 2 に備わる感光体 1 は、前述のように、前記一般式 (1)、好ましくは前 記一般式 (2) で示されるエナミン化合物を感光層 7 に含有するので、感度特性、光応答 性および帯電性などの電気的特性に優れ、これらの電気的特性が、環境の変化によっても 、また繰返し使用されても低下しない。また感光体1は、感光層7を形成する膜の柔軟性 に優れ、また膜の塑性が軟質過ぎることなくまた脆くもないので、感光体1の膜減り量が 軽減され、また膜の傷発生も軽減されて感光体1表面の平滑性が保たれる。したがって、 各種の環境下において、傷および濃度むらのない良質の画像を長期間に渡って提供するこ とのできる信頼性の高い画像形成装置2が実現される。また前述のように、感光体1の電 気的特性は光に曝されても低下しないので、メンテナンス時などに感光体1が光に曝され ることに起因する画質の低下が抑えられる。

[0172]

なお、本実施形態の画像形成装置2では、帯電器32は、接触式の帯電手段であるけれ ども、これに限定されることなく、コロナ放電器などの非接触式の帯電手段であってもよ い。また転写器34は、押圧力を用いずに転写を行う非接触式の転写手段であるけれども 、これに限定されることなく、押圧力を利用して転写を行う接触式の転写手段であっても よい。接触式の転写手段としては、たとえば、転写ローラを備え、感光体1の表面43に 当接する記録紙51の当接面の反対面側から転写ローラを感光体1に対して押圧させ、感 光体1と記録紙51とを圧接させた状態で、転写ローラに電圧を印加することによって、 トナー画像を記録紙51上に転写させるものなどを用いることができる。

[0173]

図4は、本発明の実施の第2の形態である感光体11の構成を簡略化して示す部分断面 図である。本実施の形態の感光体11は、実施の第1形態の感光体1に類似し、対応する 部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。感光体11において注目すべき は、導電性支持体3上に単層からなる感光層17が形成されることである。

[0174]

感光層17は、実施の第1形態の感光体1に用いるのと同様の電荷発生物質、前記一般 式(1)で示されるエナミン化合物を含む電荷輸送物質、バインダ樹脂などを用いて形成 される。バインダ樹脂を溶解した溶液中に電荷発生物質および電荷輸送物質を分散したり 、電荷輸送物質を含むバインダ樹脂中に電荷発生物質を顔料粒子の形で分散させたりして 調製した感光層用塗布液を用い、実施の第1形態の感光体1における電荷発生層5を形成 するのと同様の方法によって単層の感光層17が導電性支持体3上に形成される。本実施 の形態の単層型感光体11は、塗布されるべき感光層17が一層のみであるので、製造原 価および歩留が電荷発生層および電荷輸送層を積層して構成される積層型に比べて優れて いる。

[0175]

また、感光体11の表面皮膜物性は、実施の第1形態における感光体1の表面皮膜物性 と同様に、CIT およびHplastが前述の特定の範囲になるように設定される。したがっ て、実施の第1形態の感光体1と同様に、感度が高く、光応答性および帯電性に優れ、こ れらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによっても、また繰返し使用されても 低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って 生じることのない信頼性の高い感光体11が実現される。

[0176]

以下感光体11における静電潜像形成動作について簡単に説明する。感光体11に形成 される感光層17は、帯電器などでたとえば正に一様に帯電され、帯電された状態で電荷 発生物質に吸収波長を有する光が照射されると、感光層17の表面近傍に電子および正孔 の電荷が発生する。電子は、表面の正電荷を中和し、正孔は、電荷輸送物質によって負電 荷が誘起された導電性支持体3の側に移動し、負電荷を中和する。このように、感光層1 7には、露光された部位の帯電量と露光されなかった部位の帯電量とに差異が生じて静電 潜像が形成される。

【実施例】

[0177]

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明は、これらの実施例 に限定されるものではない。

[0178]

「製造例]

(製造例1) 例示化合物 N o . 1の製造

(製造例1-1) エナミン中間体の製造

トルエン100mLに、下記構造式 (8) で示されるN- (p-トリル) - α-ナフチ ルアミン23.3g(1.0当量)と、下記構造式(9)で示されるジフェニルアセトア ルデヒド20.6g(1.05当量)と、DL-10-カンファースルホン酸0.23g (0.01当量)とを加えて加熱し、副生した水をトルエンと共沸させて系外に取除きな がら、6時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を10分の1(1/10)程度に濃縮 し、激しく撹拌されているヘキサン100mL中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生 成した結晶を濾別し、冷エタノールで洗浄することによって、淡黄色粉末状化合物36. 2gを得た。

[0179] 【化15】

(8)

[0180] 【化16】

(9)

[0 1 8 1]

得られた化合物を液体クロマトグラフィー-質量分析法(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry;略称:LC-MS)で分析した結果、下記構造式(10)で示され るエナミン中間体(分子量の計算値:411.20)にプロトンが付加した分子イオン[M+H] $^+$ に相当するピークが 4 1 2 . 5 に観測されたことから、得られた化合物は下記 構造式(10)で示されるエナミン中間体であることが判った(収率:88%)。また、 LC-MSの分析結果から、得られたエナミン中間体の純度は99. 5%であることが判 った。

[0182] 【化17】

(10)

[0183]

以上のように、2級アミン化合物である前記構造式(8)で示されるN-(p-トリル $) - \alpha -$ ナフチルアミンと、アルデヒド化合物である前記構造式(9)で示されるジフェ ニルアセトアルデヒドとの脱水縮合反応を行うことによって、前記構造式 (10) で示さ れるエナミン中間体を得ることができた。

[0184]

(製造例1-2) エナミンーアルデヒド中間体の製造

無水N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 100mL中に、氷冷下、オキシ塩化リ ン9.2g(1.2当量)を徐々に加え、約30分間攪拌し、ビルスマイヤー試薬を調製 した。この溶液中に、氷冷下、製造例1-1で得られた前記構造式(10)で示されるエ ナミン中間体20.6g(1.0当量)を徐々に加えた。その後、徐々に加熱して反応温 度を80℃まで上げ、80℃を保つように加熱しながら3時間攪拌した。反応終了後、こ の反応溶液を放冷し、冷やした4規定 (4N) -水酸化ナトリウム水溶液800mL中に 徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた沈殿を濾別し、充分に水洗した後、エタノールと 酢酸エチルとの混合溶媒で再結晶を行うことによって、黄色粉末状化合物20.4gを得 た。

[0185]

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、下記構造式(11)で示されるエナミン - アルデヒド中間体(分子量の計算値:439.19)にプロトンが付加した分子イオン [M+H] + に相当するピークが440.5に観測されたことから、得られた化合物は下 記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体であることが判った(収率:9 3%)。また、LC-MSの分析結果から、得られたエナミンーアルデヒド中間体の純度 は99.7%であることが判った。

[0186] 【化18】

[0187]

以上のように、前記構造式(10)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤ ー反応によるフォルミル化を行うことによって、前記構造式(11)で示されるエナミン - アルデヒド中間体を得ることができた。

[0188]

(製造例1-3) 例示化合物No.1の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体8 . 8 g (1.0 当量)と、下記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネー ト6.1g(1.2当量)とを、無水DMF80mLに溶解させ、その溶液中にカリウム tーブトキシド2.8g(1.25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、 50℃を保つように加熱しながら5時間撹拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタ ノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このト ルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マ グネシウムで乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラム クロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶 10.1 gを得た。

[0189] 【化19】

$$H_5C_2O$$
 H_5C_2O
 O
 O
 O
 O
 O
 O

[0190]

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表1に示す例示化合物No.1 のエナミン化合物(分子量の計算値:539.26)にプロトンが付加した分子イオン[M+H] $^+$ に相当するピークが 5 4 0 . 5 に観測された。

また、得られた結晶の重クロロホルム(化学式:CDCl3)中における核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance;略称:NMR)スペクトルを測定したところ、例示化合物 No. 1のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図5は、製造例1-3の生成物の 1 H - N M R スペクトルを示す図であり、図 6 は、図 5 に示すスペクトルの 6 p p m ~ 9 p p m を拡大して示す図である。図7は、製造例1-3の生成物の通常測定 による¹³C-NMRスペクトルを示す図であり、図8は、図7に示すスペクトルの11 0 p p m ~ 1 6 0 p p m を拡大して示す図である。図 9 は、製造例 1 − 3 の生成物のD E PT135測定による¹³C-NMRスペクトルを示す図であり、図10は、図9に示す スペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。なお、図5~図10 において、横軸は化学シフト値δ (ppm) を示す。また図5および図6において、シグ ナルと横軸との間に記載されている値は、図5の参照符500で示されるシグナルの積分 値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

[0192]

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた結晶は、例示 化合物 No. 1のエナミン化合物であることが判った(収率:94%)。また、LC-M Sの分析結果から、得られた例示化合物No.1のエナミン化合物の純度は99.8%で あることが判った。

[0193]

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体と、Wit t i g 試薬である前記構造式 (12) で示されるジエチルシンナミルホスホネートとのW ittig-Horner反応を行うことによって、表1に示す例示化合物No. 1のエ ナミン化合物を得ることができた。

[0194]

(製造例2) 例示化合物No. 61の製造

前記構造式 (8) で示される $N-(p-トリル)-\alpha-ナフチルアミン 23.3g(1$. 0 当量)に代えて、 $N-(p-メトキシフェニル)<math>-\alpha-$ ナフチルアミン4. 9 g (1. 0 当量)を用いる以外は、製造例 1 と同様にして、脱水縮合反応によるエナミン中間体 の製造(収率:94%)およびビルスマイヤー反応によるエナミンーアルデヒド中間体の 製造(収率:85%)を行い、さらにWittig-Horner反応を行うことによっ て、黄色粉末状化合物 7.9 gを得た。なお、各反応において使用した試薬と基質との当 量関係は、製造例1で使用した試薬と基質との当量関係と同様である。

[0195]

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、目的とする表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物(分子量の計算値:555.26)にプロトンが付加した分子イオ ン [M+H] + に相当するピークが556. 7に観測された。

[0196]

また、得られた化合物の重クロロホルム(CDCl3)中におけるNMRスペクトルを 測定したところ、例示化合物 No. 61のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが 得られた。図11は、製造例2の生成物の1H-NMRスペクトルを示す図であり、図1 2は、図11に示すスペクトルの6ppm~9ppmを拡大して示す図である。図13は 、製造例2の生成物の通常測定による¹³C-NMRスペクトルを示す図であり、図14 は、図13に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。図 15は、製造例2の生成物のDEPT135測定による¹³C-NMRスペクトルを示す 図であり、図16は、図15に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して 示す図である。なお、図11~図16において、横軸は化学シフト値δ(ppm)を示す 。また図11および図12において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図1 1の参照符501で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナルの相対的な積 分値である。

[0197]

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた化合物は、例 示化合物 No. 61のエナミン化合物であることが判った(収率:92%)。また、LC -MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 61のエナミン化合物の純度は99. 0%であることが判った。

[0198]

以上のように、脱水縮合反応、ビルスマイヤー反応およびWittig-Horner 反応の3段階の反応を行うことによって、3段階収率73.5%で、表9に示す例示化合 物No.61のエナミン化合物を得ることができた。

[0199]

(製造例3) 例示化合物 No. 46の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体2 . 0g(1.0当量)と、下記構造式(13)で示されるWittig試薬1.53g(1. 2 当量) とを、無水DMF15 mLに溶解させ、その溶液中にカリウム t ーブトキシ ド 0. 7 1 g (1. 2 5 当量) を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保 つように加熱しながら5時間撹拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に 注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液 を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウム で乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグ ラフィーを行うことによって、黄色結晶 2. 37 gを得た。

[0200] 【化20】

(13)

[0 2 0 1]

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表7に示す例示化合物No. 4 6のエナミン化合物(分子量の計算値:565.28)にプロトンが付加した分子イオン 示化合物 No. 46のエナミン化合物であることが判った(収率:92%)。また、LC -MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 46のエナミン化合物の純度は99. 8%であることが判った。

[0202]

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体と前記構造 式(13)で示されるWittig試薬とのWittig-Horner反応を行うこと によって、表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物を得ることができた。

[0203]

(比較製造例1) 下記構造式(14) で示される化合物の製造

製造例 1-2 で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体 2. 0g(1.0当量)を無水THF15mLに溶解させ、その溶液中に、アリルプロマイ ドと金属マグネシウムとから調製したグリニヤール試薬であるアリルマグネシウムプロマ イドのTHF溶液(モル濃度:1. 0 m o l / L) 5. 2 3 m L (1. 1 5 当量)を 0 ℃ で徐々に加えた。0℃で0.5時間撹拌した後、薄層クロマトグラフィーによって反応の 進行状況を確認したところ、明確な反応生成物は確認できず、複数の生成物が確認された 。常法により、後処理、抽出、濃縮を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを 行うことによって、反応混合物の分離、精製を行った。

[0204]

しかしながら、目的とする下記構造式(14)で示される化合物を得ることはできなか った。

[0205]

【化21】

[0206]

[実施例]

まず、直径:30mm、長さ:346mmのアルミニウム製円筒状導電性支持体上に種 々の条件にて感光層を形成し、実施例および比較例として準備した感光体について説明す る。

[0207]

(実施例1~4)

(実施例1)

酸化チタンTTO-M I - 1 (A l 2 O 3 、Z r O 2 にて表面処理された樹枝状ルチル 型、チタン成分85%;石原産業株式会社製)3重量部と、アルコール可溶性ナイロン樹 脂CM8000(東レ株式会社製)3重量部とを、メタノール60重量部と1,3ージオ キソラン40重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェイカにて10時間分散処理して下 引層用塗布液を調製した。この塗布液を塗布槽に満たし、導電性支持体を浸漬後引上げ、 自然乾燥して層厚 0.9 μmの下引層を形成した。

[0208]

次に、ブチラール樹脂S-LEC BL-2 (積水化学工業株式会社製) 10重量部と 、1,3-ジオキソラン1400重量部と、チタニルフタロシアニン(前記一般式(A) において、 X^1 , X^2 , X^3 および X^4 が共に水素原子であるもの) 15 重量部とを、ボ ールミルにて72時間分散処理して電荷発生層用塗布液を調製した。この塗布液を、下引 層の場合と同様の浸漬塗布法にて先に形成した下引層上に塗布し、自然乾燥して層厚 0. 2μmの電荷発生層を形成した。

[0209]

次に、電荷輸送物質として前述の表 7 に示す例示化合物 N o . 4 6 のエナミン化合物 1 00重量部と、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂 J - 500、G - 400、G H -503(以上3種、出光興産株式会社製)、TS2020(帝人化成社製)のそれぞれ 48重量部、32重量部、32重量部、48重量部と、さらにスミライザーBHT(住友 化学工業株式会社製) 5 重量部とを混合し、テトラヒドロフラン980 重量部に溶解して 電荷輸送層用塗布液を調製した。この塗布液を、浸漬塗布法にて先に形成した電荷発生層 上に塗布し、130℃で1時間乾燥して層厚28μmの電荷輸送層を形成した。このよう にして実施例1の感光体を作製した。

[0210]

(実施例2)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂GK-700(出光 出証特2004-3104667 興産株式会社製) 99重量部およびポリカーボネート樹脂GH-503 (出光興産株式会 社製) 81重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例2の感光体を作製した

[0211]

(実施例3)

実施例1と同様にして下引層および電荷発生層を形成した。次いで電荷輸送物質として 前述の表 9 に示す例示化合物No.61のエナミン化合物100重量部と、バインダ樹脂 としてポリカーボネート樹脂GK-700(出光興産株式会社製)88重量部およびポリ カーボネート樹脂GH-500 (出光興産株式会社製) 72重量部と、スミライザーBH T (住友化学工業株式会社製) 5 重量部とを、テトラヒドロフラン1050 重量部に溶解 して電荷輸送層用塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例1と同様にして実施例3 の感光体を作製した。

[0212]

(実施例4)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂GK-700(出光 興産株式会社製)99重量部およびポリカーボネート樹脂GH-500(出光興産株式会 社製) 81重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、実施例4の感光体を作製した

[0213]

(比較例1~6)

(比較例1)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂G-400(出光興 産株式会社製) 180重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例1の感光体 を作製した。

[0214]

(比較例2)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂G-503(出光興 産株式会社製)99重量部およびポリカーボネート樹脂M-300(出光興産株式会社製) 81重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例2の感光体を作製した。

[0215]

(比較例3)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂M-300(出光興 産株式会社製)180重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例3の感光体 を作製した。

[0216]

(比較例4)

電荷輸送層形成に際し、電荷輸送物質として例示化合物No. 61のエナミン化合物1 10重量部を用い、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂G-400 (出光興産株式 会社製) 170重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例4の感光体を作製 した。

[0217]

(比較例5)

電荷輸送層形成に際し、電荷輸送物質として下記構造式(15)で示されるブタジエン 系化合物 1 0 0 重量部を用い、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂 J — 5 0 0 (出 光興産株式会社製) 88重量部およびポリカーボネート樹脂 Z-200 (三菱瓦斯化学株 式会社製) 72重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例5の感光体を作製 した。

[0218]

[1k22]

$$C = CH - CH = C$$

$$N < \frac{C_2H_5}{C_2H_5}$$

$$N < \frac{C_2H_5}{C_2H_5}$$

$$(15)$$

[0219]

(比較例 6)

電荷輸送層形成に際し、電荷輸送物質として前記構造式(15)で示されるブタジエン 系化合物100重量部を用い、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂 J - 5 0 0 、 G F-700、GH-503、M-300(以上4種、出光興産株式会社製)をそれぞれ4 8 重量部、32 重量部、32 重量部、48 重量部用いた以外は、実施例3と同様にして、 比較例6の感光体を作製した。

[0220]

以上のように、実施例1~4および比較例1~6の各感光体作製において、電荷輸送物 質および電荷輸送層用塗布液に含まれる樹脂の種類および含有比率を変化させることによ って、感光体表面のクリープ値(C I T)および塑性変形硬さ(Hplast)が、所望の値 になるように調整した。これら実施例1~4および比較例1~6の感光体表面のC_{IT}お よびHplastは、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、フィッシャースコープH10 0 (株式会社フィッシャー・インストルメンツ製) によって測定された。測定条件は、押 込み最大荷重Fmax=30mN、押込み最大荷重までの負荷所要時間10秒、荷重保持 時間 t = 5 秒、除荷時間 1 0 秒であった。

[0221]

実施例1~4および比較例1~6の各感光体を、試験用に改造した非接触帯電プロセス を有する複写機AR-450(シャープ株式会社製)に装着し、AR-450用純正トナ ーを使用して画像形成することによって、耐久性および電気的特性の評価試験を行った。 なお、感光体表面の帯電は、負帯電プロセスで行った。次に、各性能の評価方法について 説明する。

[0222]

[耐久性]

(耐刷性)

複写機AR-450に備わるクリーニング器のクリーニングブレードが、感光体に当接 する圧力、いわゆるクリーニングブレード圧を初期線圧で21gf/cm(2.06×1 0-1 N/cm) に調整した。温度25℃、相対湿度50%の環境中で、前記複写機を用 いて各感光体毎に、シャープ社製文字テストチャートを記録紙10万枚に形成して耐刷試 験を行なった。

[0223]

耐刷試験開始時と記録紙10万枚にチャート形成後との膜厚、すなわち感光層の層厚み を、光干渉法による瞬間マルチ測光システムMCPD-1100(大塚電子株式会社製) を用いて測定し、耐刷試験開始時の膜厚と記録紙10万枚にチャート形成後の膜厚との差 から、10万回転当りの感光体ドラムの膜減り量を求めた。膜減り量が多い程、耐刷性が 悪いと評価した。

[0224]

(画質安定性)

各感光体を装着した複写機において、記録紙10万枚にチャートを形成した後、さらに ハーフトーン画像を形成した。このハーフトーン画像を目視観察することによって、画像 の濃度むらを検出し、耐刷試験後の感光体による画質低下レベル、すなわち画質安定性を 評価した。

[0225]

濃度むらの評価基準は、以下のようである。

- ○:良好。ハーフトーン画像に濃度むらなし。
- △:実使用上問題のないレベル。ハーフトーン画像に軽微な濃度むらあり。
- ×:実使用上問題となるレベル。ハーフトーン画像に濃度むらあり。

[0226]

また、膜減り量とハーフトーン画像の濃度むらとを合わせて、感光体の耐久性を判定し た。耐久性の判定基準は、以下のようである。

- ◎:非常に良好。膜減り量1. 0 μ m未満かつ濃度むらなし。
- 〇:良好。膜減り量1.0 μ m以上2.0 μ m以下かつ濃度むらなし。
- Δ:やや不良。膜減り量 2. 0μm超えまたは軽微な濃度むらあり。
- ×:不良。膜減り量2.0 μ m超えかつ軽微な濃度むらあり、または濃度むらあり。

[0227]

[電気的特性]

複写機内部に、画像形成過程における感光体の表面電位を測定できるように表面電位計 (ジェンテック社製:CATE751) を設けた。前記複写機を用い、各感光体について 、温度22℃、相対湿度65%の常温/常湿(N/N:Normal Temperature/Normal Humidity)環境下において、帯電器による帯電動作直後の感光体の表面電位を帯電電位V 0 (V) として測定した。また、レーザ光によって露光を施した直後の感光体の表面電位 を残留電位 VL (V) として測定し、これを N / N 環境下における残留電位 VL_N とした 。帯電電位V0の絶対値が大きい程、帯電性に優れると評価し、残留電位VLN の絶対値 が小さい程、光応答性に優れると評価した。

[0228]

また、温度5℃、相対湿度20%の低温/低湿(L/L:Low Temperature/Low Humidity)環境下において、N/N環境下と同様にして、残留電位VL(V)を測定し、 これをL/L環境下における残留電位VLLとした。N/N環境下における残留電位VL $_{
m N}$ と、 $_{
m L}$ $/_{
m L}$ 環境下における残留電位 $_{
m V}$ $_{
m L}$ $_{
m L}$ との差の絶対値を、電位変動 $_{
m C}$ $_{
m V}$ $_{
m L}$ $_{
m C}$ L_L-VL_N |)として求めた。電位変動 ΔVL が小さい程、電気的特性の安定性に優れ ると評価した。

[0229]

また、N/N環境下における帯電電位V0 および残留電位VL $_N$ 、ならびに電位変動 Δ VLを合わせて、感光体の電気的特性を判定した。電気的特性の判定基準は、以下のよう である。

- ◎:非常に良好。VLNの絶対値35V未満かつΔVL85V未満。
- ○:良好。VLNの絶対値35V未満かつΔVL85V以上95V未満。
- △:やや不良。VLNの絶対値35V以上50V未満かつΔVL85V未満。
- ×:不良。VLNの絶対値35V以上50V未満かつΔVL85V以上、またはVLNの 絶対値50V以上、またはΔVL95V以上、またはV0の絶対値600V未満。

[0230]

[総合判定]

耐久性の判定結果と電気的特性の判定結果とを合わせて、感光体性能の総合判定を行っ た。総合判定の判定基準は、以下のようである。

- ◎:非常に良好。耐久性◎かつ電気的特性◎。
- ○:良好。耐久性◎かつ電気的特性○、または耐久性○かつ電気的特性◎。
- △:やや不良。耐久性◎かつ電気的特性△、または耐久性△かつ電気的特性◎、または耐 久性○かつ電気的特性○。
- ×:不良。耐久性△かつ電気的特性○もしくは△、または耐久性○もしくは△かつ電気的 特性△、または耐久性×、または電気的特性×。

以上の評価結果を合わせて表33に示す。

[0231]

【表33】

	物本	物件值			耐久性			電河	電気的特性		
-	2	Hnlact	電布軸送物質	電が可量	濃度むら	1	N/N-電位特性	位特性	L/L-電位変動	## 	総合判定
	С _П (%)	(N/mm²)		(um/10万回転)	(10万枚耐刷試験後)	11年	(V)0V	VL _N (V)	AVL(V)	7	
実施例1	2.88	244.2	例示化合物46	II .	0	0	-626	-26	85	0	٥
実施例2	3.18	253.8	例示化合物46	99.0	0	0	-629	-30	90	0	0
実施例3	2.96	246.6	例示化合物61	1.32	0	0	-620	-18	69	0	0
実施例4	3.24	255.2	例示化合物61	0.45	0	0	-619	-23	79	0	0
比較例1	2.61	230.5	例示化合物61	2.26	0	◁	-616	-25	81	0	۵
上:較例2	3.35	7.77.7	例示化合物61	0.53	٥	◁	-623	-23	72	0	٥
比較例3	3.49	350.6	阅示化合物61	9.0	×	×	-622	-20	9/	0	×
比較例4	2.16	209.5	例示化合物61	2.8	٥	×	-629	-15	09	0	×
比較例5	2.84	246.9	構造式(15)	1.51	0	0	-620	-75	100	×	×
比較例6		226.8	構造式(15)	9.0	0	0	-622	9/-	66	×	×
	╛										

[0232]

感光体の耐久性については、СІТが、2.70%以上、5.00%以下であり、かつ Hplastが220N/mm²以上、275N/mm²以下の範囲にある実施例1~4およ び比較例 5, 6 の感光体では、膜減り量が少なくて耐刷性に優れ、10万枚耐刷試験後の ハーフトーン画像においても濃度むらは観察されなかった。特に、Сιτが3.00%以 上である実施例2,4および比較例6の感光体では、膜減り量が非常に少なかった。この ことは、実施例2, 4および比較例6の感光体の表面を構成する感光層が、クリープ性に 代表される膜の柔軟性を有すること、かつHplastに反映される膜の硬さが、軟質に過ぎ ることなくまた脆さの露呈しない中庸な物性を有することを、反映したものと考えられる

[0233]

これに対し、Hplastが本発明範囲を大きい方に外れる比較例2および3の感光体は、 Сітが3.00%以上であることから膜減り量が少なく優れた耐刷性を示したけれども 、感光体表面の平滑性の劣化に起因すると思われる画像の濃度むらが観察された。特に比 較例 3 では、Hplastが大きく膜表面が硬いので、感光体がクリーニングプレードで擦過 されることによって、感光体表面にアナログレコード盤の表面のような回転方向に沿った 細かい傷が多数発生し、耐刷試験後の画質の劣化が顕著であった。

[0234]

また、C I T が本発明範囲を低い方に外れる比較例 1 および 4 の感光体では、感光体の 膜減り量が極端に増大する結果となった。これは、CITが小さいので、感光体表面のク リーニングブレードの圧接力に対する力の緩和効果が減少したことに起因すると思われる 。また比較例4の感光体では、耐刷試験後における感光体表面の平滑性が損なわれ、画質 の劣化(濃度むら)が軽微ではあるが確認された。比較例 4 の感光体において濃度むらの 発生した理由について、詳細は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、 比較例4の感光体の場合、Hplastが、本発明範囲を低い方に外れており、膜の構造上の 緻密性が損なわれている等の原因が考えられる。

[0235]

一方、電気的特性については、C $_{
m I}$ $_{
m T}$ および ${
m Hplast}$ が本発明範囲にある実施例 $1\sim 4$ および比較例 5, 6 の感光体の中でも、電荷輸送物質として前記構造式 (15) で示され るブタジエン系化合物を用いた比較例5および6の感光体では、良好な結果が得られなか った。

[0236]

これに対し、電荷輸送物質として前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物を用いた 実施例1~4の感光体では、バインダ樹脂に用いるポリカーボネート樹脂の種類に関わら ず、N/N環境下における残留電位VLNの絶対値が小さく、光応答性に優れる結果が得 られた。また実施例 $1 \sim 4$ の感光体では、電位変動 Δ V L の値も小さく、 L/L 環境下に おいても充分な光応答性が得られることが判った。

[0237]

また、実施例1,2と実施例3,4との比較から、電荷輸送物質として例示化合物No . 61を用いた実施例3,4の感光体の方が、電荷輸送物質として例示化合物No.46 を用いた実施例 1 , 2 の感光体に比べ、残留電位 V L N の絶対値および電位変動 Δ V L の 値が小さく、光応答性に優れることが判った。このことから、前記一般式(1)で示され るエナミン化合物の中でも、前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物を用いることに よって、特に高い光応答性を有する感光体が得られることが判る。

[0238]

以上のように、電荷輸送物質として前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を用い 、表面物性を、C г т が 2 . 7 0 %以上、 5 . 0 0 %以下であり、かつHplastが 2 2 0 N/mm^2 以上、 $275N/mm^2$ 以下であるように設定することによって、帯電性およ び光応答性などの電気的特性に優れ、これらの電気的特性が環境の変化によっても低下せ ず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じる

ことのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

[0239]

- 【図1】本発明の実施の一形態である電子写真感光体1の構成を簡略化して示す部分 断面図である。
- 【図2】図1に示す電子写真感光体1を備える本発明の実施の他の形態である画像形成装置2の構成を簡略化して示す配置側面図である。
- 【図3】感光体のCı т およびHplastを求める方法を説明する図である。
- 【図4】本発明の実施の第2の形態である感光体11の構成を簡略化して示す部分断面図である。
- 【図 5 】製造例 1-3 の生成物の 1 H-NMRスペクトルを示す図である。
- 【図6】図5に示すスペクトルの6ppm~9ppmを拡大して示す図である。
- 【図7】製造例1-3の生成物の通常測定による¹³C-NMRスペクトルを示す図である。
- 【図8】図7に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。
- 【図9】製造例1-3の生成物のDEPT135測定による¹³ C-NMRスペクトルを示す図である。
- 【図10】図9に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。
- 【図11】製造例2の生成物の1H-NMRスペクトルを示す図である。
- 【図12】図11に示すスペクトルの6ppm~9ppmを拡大して示す図である。
- 【図13】製造例2の生成物の通常測定による 13 C-NMRスペクトルを示す図である。
- 【図14】図13に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。
- 【図15】製造例2の生成物のDEPT135測定による^{1 3} C-NMRスペクトル を示す図である。
- 【図16】図15に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。

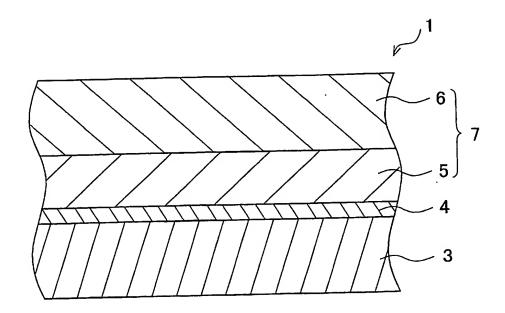
【符号の説明】

[0240]

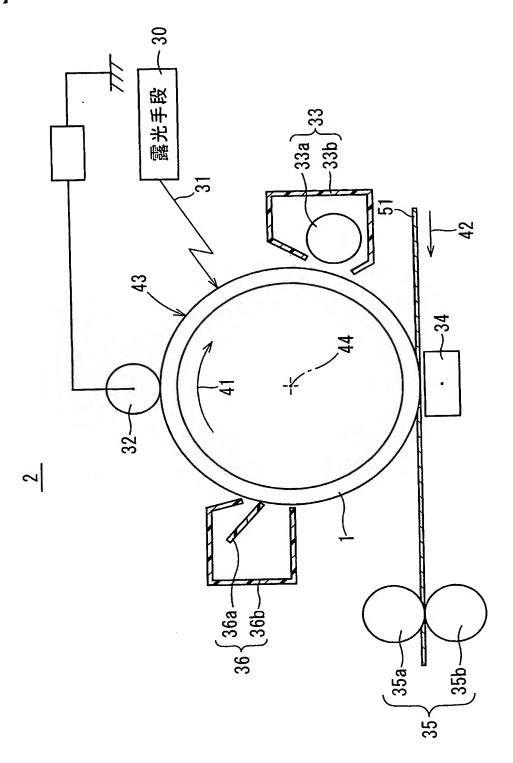
- 1,11 電子写真感光体
- 2 画像形成装置
- 3 導電性支持体
- 4 下引層
- 5 電荷発生層
- 6 電荷輸送層
- 7,17 感光層
- 30 露光手段
- 31 露光手段からの光
- 3 2 帯電器
- 3 3 現像器
- 33a 現像ローラ
- 33b ケーシング
- 3 4 転写器
- 3 5 定着器
- 35a 加熱ローラ
- 35b 加圧ローラ
- 36 クリーナ

ページ: 66/E

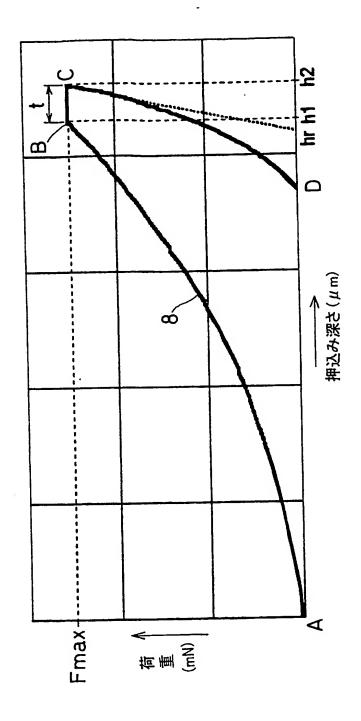
3 6 a クリーニングプレード 3 6 b 回収用ケーシング 5 1 記録紙 【書類名】図面【図1】



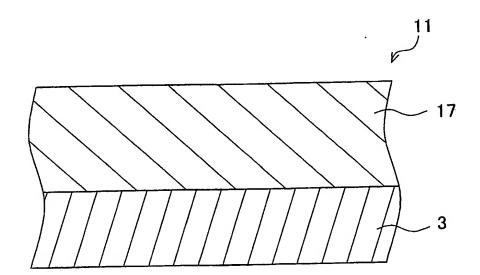
【図2】



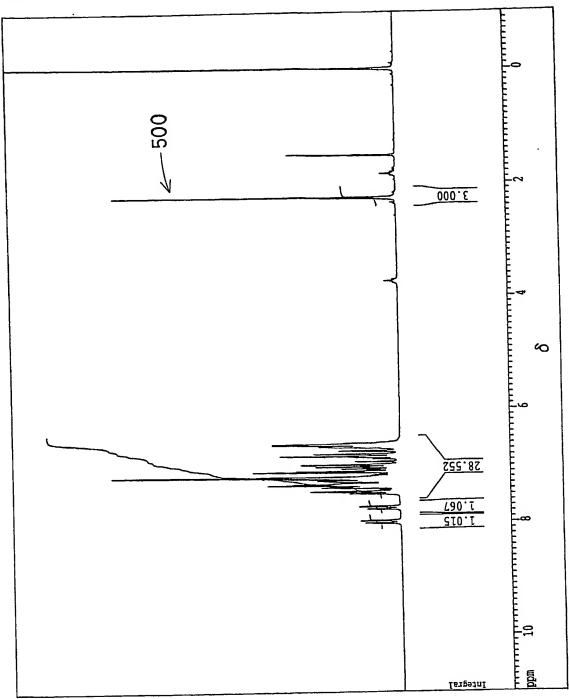
【図3】



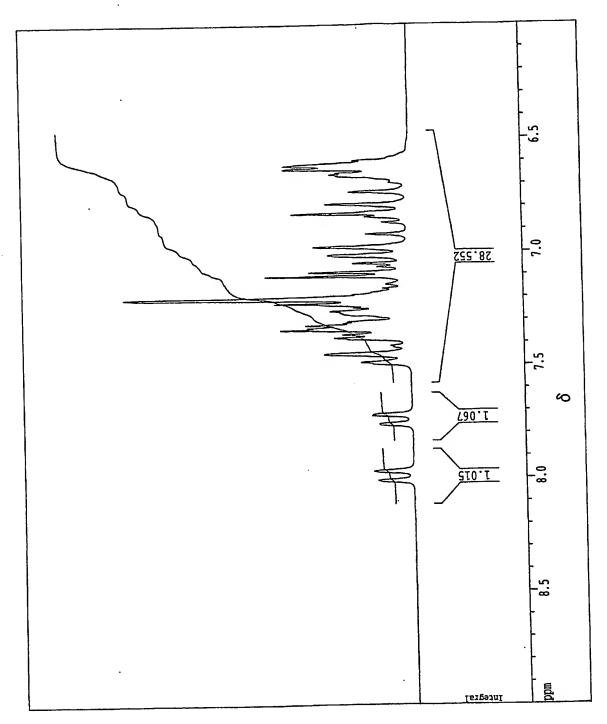
【図4】



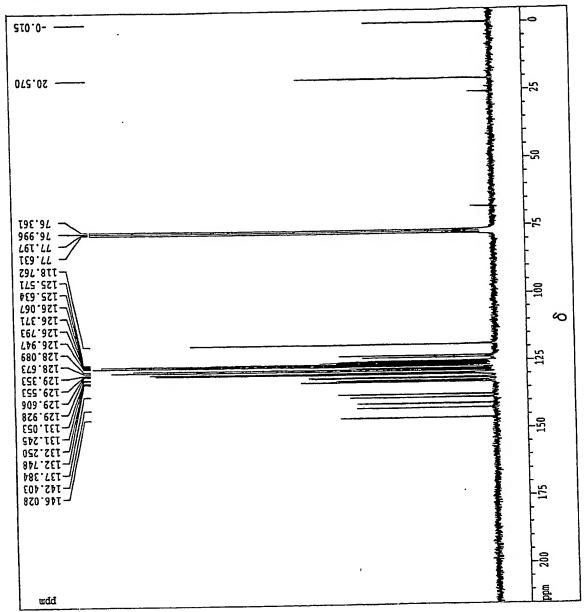




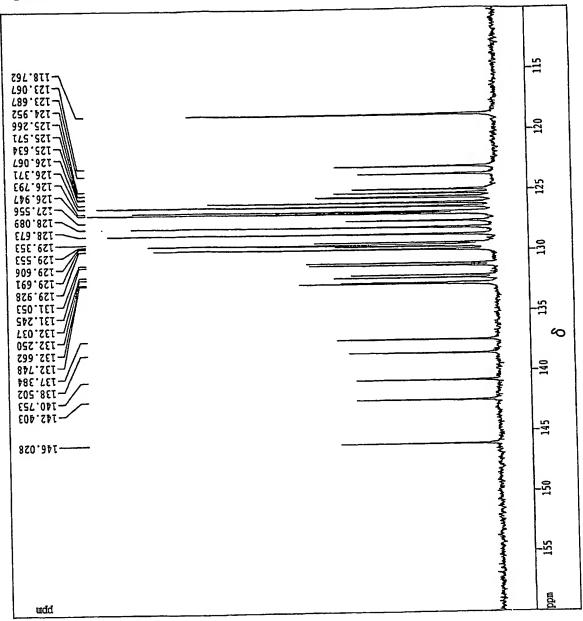
【図6】



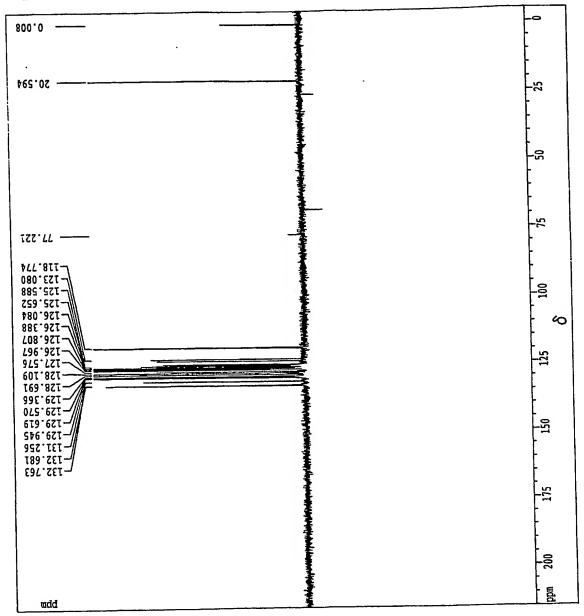




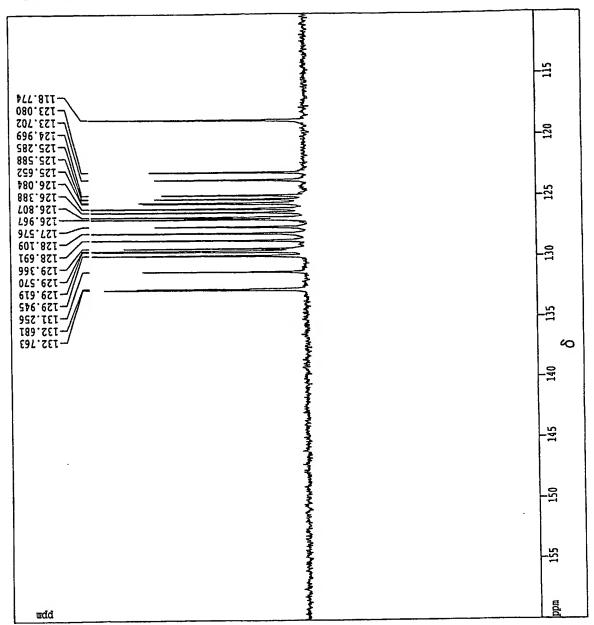




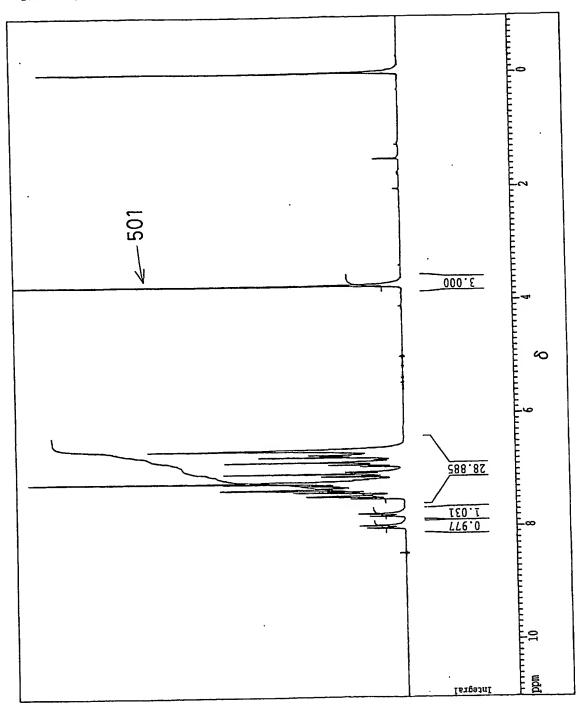




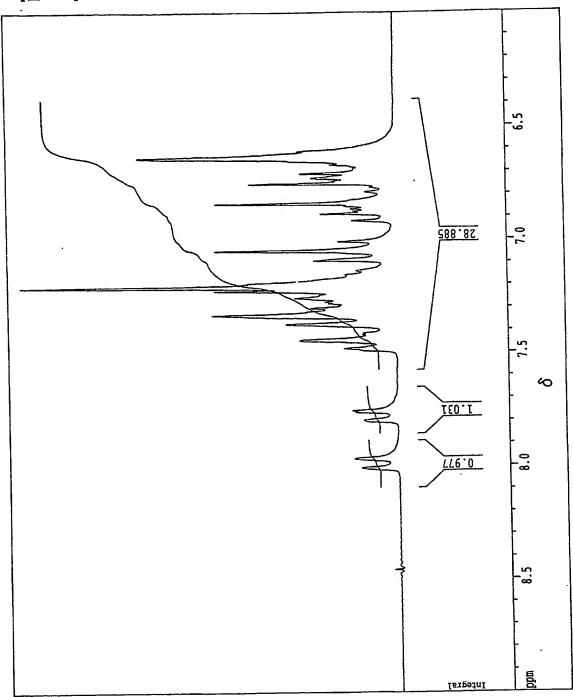




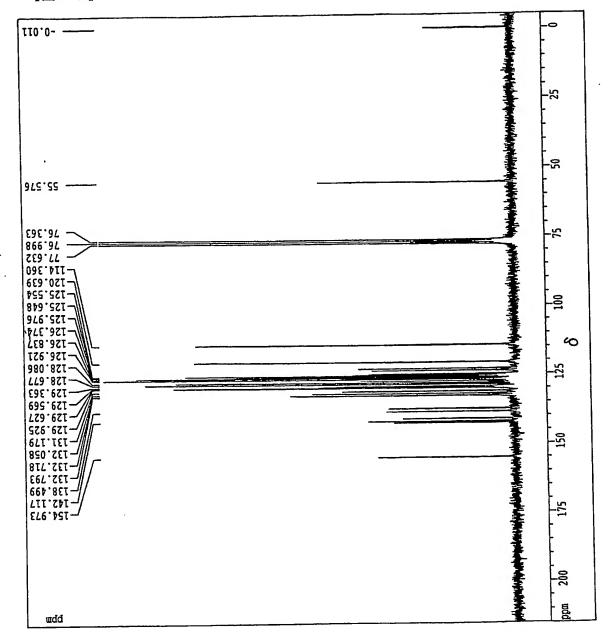
【図11】



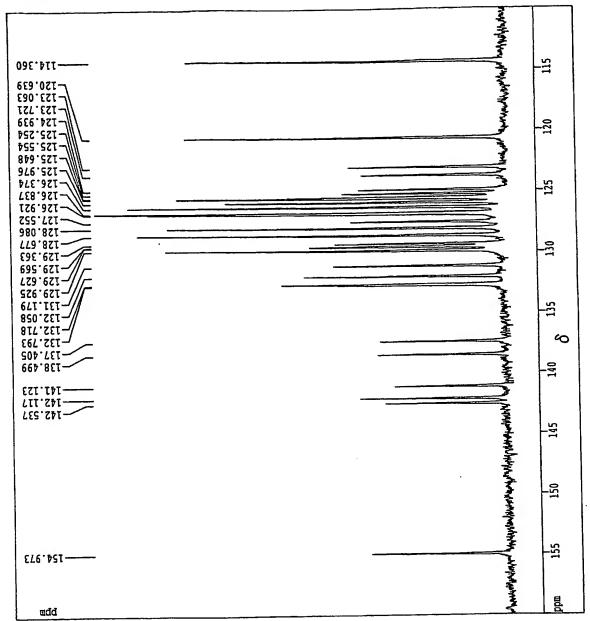
【図12】



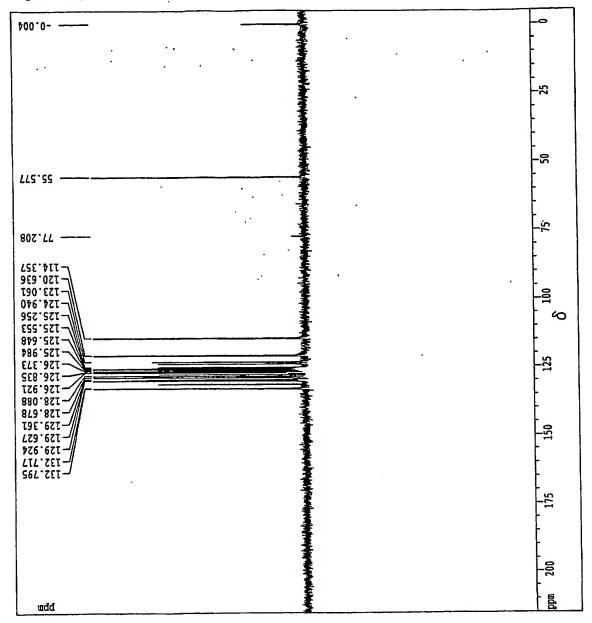




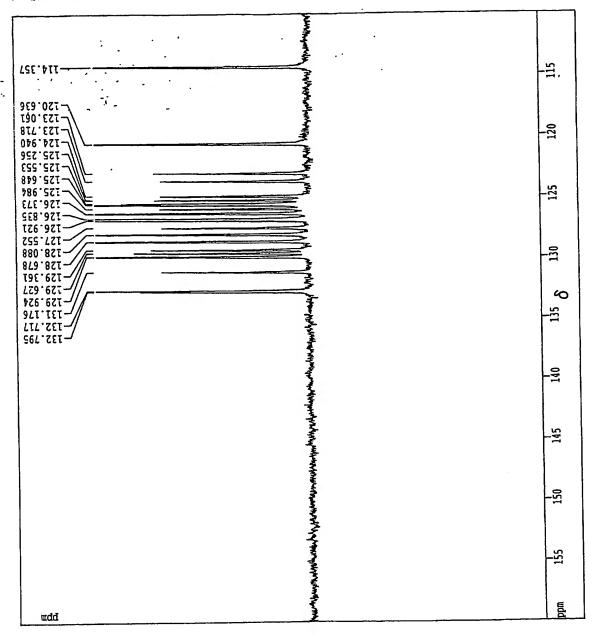








【図16】



【曹類名】要約曹

【要約】

【課題】 感度特性および光応答性などの電気的特性に優れるとともに、耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 電子写真感光体 1 において、電荷輸送層 6 に下記一般式(1)で示されるエナミン化合物、たとえば下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物を含有させるとともに、温度 25 で、相対湿度 50 %の環境下で、表面に押込み最大荷重 30 mNを 5 秒間負荷した場合のクリープ値(C_{IT})を、2.70 %以上 5.00 %以下とし、かつ表面の塑性変形硬さ値(5 H plast)を、5 2 5 2 5 2 5 7 5 8 5 7 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 8 5 9 5 8 5 9

【作23】

$$Ar^{2} \qquad R^{1} \qquad CR^{2} = CR^{3} \qquad Ar^{4} \qquad Ar^{5} \qquad (1)$$

$$Ar^{3} \qquad N \qquad a_{m} \qquad (1)$$

【化24】

$$H_3C$$

【選択図】

図 1

特願2003-349644

出願人履歴情報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

変更理田」 住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

氏 名 シャープ株式会社